Ausgegeben am 30. Januar 1954

BAND 135 JANUAR 1954 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY MAR 11 '54

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Sonntag, F. und E. Jenckel, Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (I) (mit 16 Abb.) 1

Aus dem Laboratorium der Membranfilter-Gesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co, Göttingen und dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völckenrode

Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumsysteme von Membranfiltern (mit 23 Abb.) . . . 10

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Helmcke, J.-G., Neue Erkenntnisse über den Aufbau von Membranfiltern (mit 18 Abb.) 29

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad, Allahabad, Indien

Gupta, Sita Ram und Satyeshwar Ghosh, Untersuchungen über die Fällungen des gelben und braunen Eisenoxydhydrates (Teil IV) 43

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Instituto de Suelos y Agrotecnia, Ministerio de Agricultura y Ganaderia, Buenos Aires, Argentinien

Tschapek, M. und N. Giambiagi, Die Bildung von Liesegang'schen Ringen durch Azotobakter bei O_2-Hemmung (mit 1 Abb.) 47

Aus dem Laboratorium der ISOLATION A. G., Mannheim

Greulich, E., Über das Phänomen der Zwischenstufenumwandlung von Stahl . . . 48

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Gallwitz)

v. Eichborn, J. L. Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze bei Rauch- und Nebelsäulen von der Beleuchtungsstärke (mit 3 Abb.) 49

Tagungsberichte

Hauser, E. A., Cambridge, Mass. USA., Bericht über die Vorträge bei der Zweiten Tagung über Tone und Tonmineralien [an der University of Missouri, Columbia, Miss., 15. — 17. Oktober 1953]. Veranstaltet von: Clay Minerals Committee of National Research Council, University of Missouri, Kansas Geological Survey 51

Berichtigung

Souzo Santos, P. Vallejo-Freire, A. und Souzo Santos, H. L. (Sao Paulo), Electron Microscope Studies on the Aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide . . 56

Bücherbesprechungen 57

Referate 58

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 135 Januar 1954 Heft 1

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (I)

Von Franz Sonntag und Ernst Jenckel

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1953)

1. *Einleitung*

In Fortführung der Versuche zur Adsorption von gelösten Hochpolymeren (1) fanden wir, daß zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts vor allem bei Polymeren von sehr großer Kettenlänge relativ lange Versuchszeiten (10 bis 50 Tage) benötigt werden. Da man wohl annehmen durfte, daß hierfür die Behinderung der freien Diffusion verantwortlich ist, dachten wir daran, die Diffusion durch starkes Rühren oder Schütteln zu beschleunigen. So verfuhren z. B. schon R. Marc und O. Arendt (2) mit Lösungen natürlicher Hochpolymerer.

Wir machten dabei jedoch eine merkwürdige Beobachtung. Mit zunehmender Versuchszeit fiel die spezifische Viskosität der benutzten Lösungen gegen den Wert ($\eta_{sp} = 0$) für reines Lösungsmittel (als Beispiel s. Abb. 1). Die durch Abdampfen des Lösungsmittels und Auswägen des Rückstandes bestimmte Konzentration aber nahm maximal etwa nur um $^1/_4$ ab, und zwar beruht diese Konzentrationsabnahme zum größeren Teil auf dem Substanzverlust durch die zu den Messungen nötige Probenahme, zum geringeren Teil beruht sie auf der Adsorption des gelösten Polymeren (Abb. 1). Im Falle der Proportionalität zwischen Konzentrations- und Viskositätsabnahme z. B. gemäß der für kleine Konzentrationen gültigen Beziehung

$$\eta_{sp} = c \cdot K \cdot P^a \qquad [1]$$

hätte η_{sp} in Abb. 1 genau der Kurve für c entsprechend, also maximal auch etwa um $^1/_4$ abnehmen dürfen. Da das nicht erfolgte, mußten wir annehmen, daß es sich bei dem beobachteten Viskositätsabfall um eine Molekülverkleinerung handelte. Eine andere Deutung (z. B. als Thixotropie bzw. Strukturviskosität) konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Viskositätsabnahme nicht reversibel ist. Die Restlösung von dem in Abb. 1 dargestellten Versuch zeigte z. B. nach drei Monaten noch keine meßbare Viskositätszunahme.

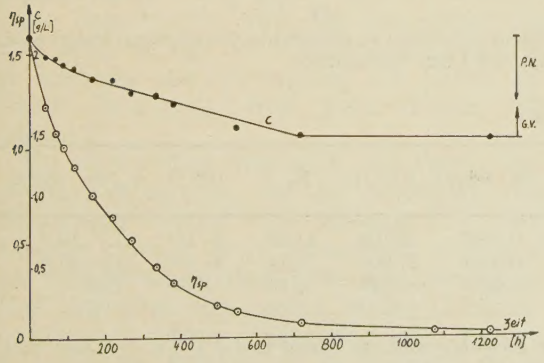


Abb. 1. P.N. = Probenahme, G.V. = Glühverlust

Außerdem konnte die Molekülverkleinerung noch direkt nach der von G. V. Schulz und B. Jirgensons (3) entwickelten Methode der Fällungstitration nachgewiesen werden. So brauchte z. B. eine Ausgangslösung 2,2 ml Methanol auf 1 ml Lösung zur vollständigen Ausfällung des gelösten Polymerisates [PMME*) vom Pol.-Grad 62 700 in Toluol], während die Restlösung (nach 1100 Stunden starken Rührens bei Gegenwart von Quarzsand) 7 ml Methanol auf 1 ml Lösung zur Ausfällung von nur 5% des gelösten Polymerisates benötigte. Bei dieser Sachlage ist auch eine Deutung als Adsorptionsverdrängung (4) ganz aussichtslos [Näheres siehe (5)].

Wir beschlossen nun dem beobachteten Abbauphänomen nachzugehen. Dabei hatten wir im Sinn, einmal den Mechanismus des Abbaus aufzuklären, zum anderen aber auch die Beeinflussung des Adsorptionsvorganges, die sich in einer stärkeren Anlagerung des Polymerisates an das Adsorbens äußert, auszuschalten.

*) PMME = Polymethacrylsäuremethylester.

2. *Apparatur, Versuchsmethodik, Materialien*

Zu den meisten Abbauversuchen benutzten wir die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur, bestehend aus einem langhalsigen Kölbchen (100 ml Inhalt) mit kleinem seitlichen Tubus zur Probenahme, einem Kugelkühler mit N.S. 29 von etwa 35 cm Länge, einem Synchronmotor (SAJA Typ 40, n = 1000U/min) und aus einem durch den Kühler geführten Glasrührer. Die Führung des Rührers geschah durch eine im Innern des Kühlerschliffs angebrachte federnde Hülse mit einem aufgelöteten Bronzelager.

Die Kölbchen wurden mit je 60 g Adsorbens (Quarzsand und Glaspulver, Daten s. Tabelle 1) und etwa 90 ml Lösung bis zu einer am Hals angebrachten Marke gefüllt und vor jeder Probenahme mit reinem Lösungsmittel wieder aufgefüllt.

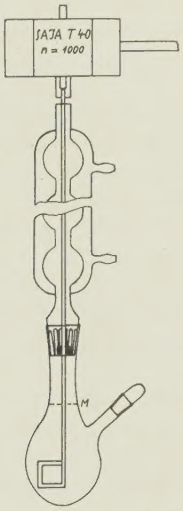


Abb. 2. Apparatur für Abbauversuche

Die Probenahme geschah mittels einer 10 ml fassenden Pipette. Die Lösung wurde dann durch einen Glasfiltertrichter (G 2) mit Asbestauflage filtriert und zur Viskositätsmessung benutzt. Nach der Messung wurde 1 ml der Lösung in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen (2 bis 3 cm ⌀) zwecks Konzentrationbestimmung eingedampft (eine Stunde bei 180° C), und der Rest der Lösung wurde in das Kölbchen zurückgegeben.

Bei den Versuchen mit PMME (Polymethacrylsäuremethylester) konnte die vom Adsorbens aufgenommene Polymerisatmenge durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 450 ° C (Glühverlust) bestimmt werden, da PMME bei dieser Temperatur quantitativ in Monomeres übergeht [H. Hopff (6)]. Zu diesem Zweck wurde das Adsorbat (Adsorbens + adsorbiertes Polymerisat) dreimal mit reinem Lösungsmittel ausgeschüttelt (was ohne Verminderung der adsorbierten Menge möglich ist), dann erst an der Luft, später eine Stunde bei 180 ° C getrocknet, in Tiegelchen gefüllt, gewogen (Mikrowaage), eineinhalbe Stunde in einem elektrischen Ofen auf 450 ° C erhitzt und nach dem Erkalten abermals gewogen.

Die Viskositätsmessungen wurden in Ostwald-Viskosimetern bei 25 ° C durchgeführt. Die Meßwerte η_{sp}/c wurden zur Veranschaulichung in Polymerisationsgrade P_w nach der für PMME in Toluol geltenden Beziehung

$$\lg P = 5{,}156 + \frac{1}{0{,}76} \cdot \lg Z_\eta \qquad [2]$$

umgerechnet. Diese Beziehung erhielten wir aus der von G. Meyerhoff und G. V. Schulz (Die makromol. Chemie 7 (1951) 294) für PMME in Benzol angegebenen Beziehung

$$\lg P = 4{,}955 + \frac{1}{0{,}73} \cdot \lg Z_\eta$$

durch vergleichende Viskositätsmessungen von fünf jeweils in Toluol und Benzol gelösten PMME-Fraktionen. Z_η erhielten wir mittels der Extrapolationsformel von G. V. Schulz und F. Blaschke (7)

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c} \frac{1}{1 + 0{,}29 \cdot \eta_{sp}} \qquad [3]$$

Über die Zulässigkeit der so vorgenommenen Auswertung berichten wir später (Teil II unter 52.).

Als Adsorbentien wurden Siebfraktionen eines reinen Quarzsandes (99,8% SiO_2) und eine Siebfraktion Glaspulver (71,5% SiO_2, 14,2 % CaO, 13,0 % Na_2O u. a.) benutzt. Zur Entfernung staubförmiger Anteile wurden die gen. Adsorbentien unter Rühren mit fließendem Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure und dest. Wasser nachgewaschen und schließlich bei 200 °C getrocknet. Die Abmessungen und sonstigen Daten der benutzten Adsorbentien findet man in Tabelle 1.

Als Lösungsmittel kamen nur sorgfältig destillierte Produkte zur Verwendung. In allen Fällen wurde nur die ± 0,5 °C um den tabellierten (D'Ans/Lax, Taschenbuch 2. Aufl. 1949) Siedepunkt schwankende Destillatfraktion benutzt.

Für die Schüttelversuche gebrauchten wir normale Reagenzgläser (16 × 160 mm), die mit wechselnden Mengen Quarzsand gefüllt nach Zugabe von 10 ml Lösung unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen und im rotierenden Schüttelthermostaten bei 32 min^{-1} geschüttelt wurden.

Die Berechnung der Oberfläche geschah nach S. Kießkalt, G. Matz (8):

$$O = \frac{6{,}39 \cdot f}{\varrho_F \cdot \bar{d}} \left[\frac{cm^2}{g}\right] \qquad [4]$$

Darin bedeuten: ϱ_F die Dichte des körnigen festen Stoffes und f den Formfaktor.

Tabelle 1

	$\bar{l}/\bar{b}$	$= f$	$\bar{d} \cdot 10^{-2}$ [cm]	ϱ_F	$O\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	$m \cdot 10^3$[g]	$Z[g^{-1}]$	$R_2 \cdot 1$	$e^{R_2} \cdot 1$	v_w[cm · sec^{-1}]
SiO_2	2,80/2,065	1,36	2,44	2,65	135	0,0285	35 100	11,42	$9 \cdot 10^4$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
SiO_2	3,47/2,62	1,32	3,05	2,65	105	0,0559	17 900	9,14	$9 \cdot 10^3$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
SiO_2	6,72/5,27	1,27	6,00	2,65	51	0,4270	2 340	4,65	105	1,50
Glas	4,22/2,78	1,52	3,50	2,48	112					

Darin bedeuten: $\bar{l}$ die (arithmetische) mittlere Länge, $\bar{b}$ die (arithm.) mittlere Breite und $\bar{d} = \frac{1}{2}(\bar{l} + \bar{b})$ den mittleren Korndurchmesser. Die Ermittlung von $\bar{l}$ und $\bar{b}$ geschah aus jeweils 500 mikroskopischen Einzelmessungen.

Die Berechnung der Masse eines Kornes geschah nach

$$m = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \varrho_F\,[g] \qquad [5]$$

Die Zahl der Körner pro Gramm ist dann: $z = 1/m$ $[g^{-1}]$. v_w ist die Geschwindigkeit der Körner beim Auftreffen auf der Kolbenwand. Sie wird der unter 34. abgeleiteten Gl. [12] gemäß berechnet nach

$$v_w = v_o \cdot e^{-R_2 \cdot l}$$

mit $l = 2{,}4$ [cm] und $v_o = 157$ [cm/sec].

3. *Studien zum Mechanismus des Abbaus*

Es war selbstverständlich, daß wir zunächst prüften, ob das von uns beobachtete Abbauphänomen nicht auf einer der schon länger bekannten Möglichkeiten der Kettenverkleinerung (Hydrolyse, Oxydation, thermische Spaltung, Strahlungseinwirkung, Ultraschallabbau, Kavitation, turbulente Strömung u. a.; Literaturübersicht siehe (5) S. 82 bis 85) beruhte. Da der Abbau unter den eingangs (1.) genannten Bedingungen nur eintritt, wenn a) Adsorbens vorhanden ist und b) kräftig gerührt oder geschüttelt wird, schieden Hydrolyse, Oxydation, thermische Spaltung und Strahlungseinwirkung als Ursachen aus, da man sonst einen Abbau auch beobachten müßte, wenn nicht geschüttelt wird oder wenn kein Adsorbens zugegen ist. (Letzteres ist in ganz untergeordnetem Maße bei sehr langen Versuchszeiten der Fall. S. dazu Abb. 8, Vers. 52). Es war somit nur eine Prüfung auf hydrodynamische Ursachen (9) (Kavitation, Turbulenz) durchzuführen. Falls diese auch negativ ausfiel, konnte der Abbau nur durch eine bisher noch nicht beobachtete Ursache hervorgerufen werden.

31. Die Bewegung

Wie man aus dem Vergleich des Abbaus durch Schütteln (32 min^{-1}) mit dem Abbau durch Rühren (500 und 1000 U/min) erkennt, hängt die Geschwindigkeit des Abbaus entschieden von der Bewegung ab, und zwar erfolgt der Abbau umso rascher, je heftiger die Bewegung ist (Abb. 3). Ohne Bewegung tritt kein Abbau ein (Abb. 4).

Zu klären blieb nun noch, auf wessen Bewegung es ankam, auf die Bewegung des Adsorbens relativ zur Lösung bzw. der Lösung relativ zum Adsorbens oder auf die freie Beweglichkeit aller Komponenten. Das Zutreffen des ersten Falles (Relativbewegung) hätte bedeutet, daß hydrodynamische Effekte, z. B. ziemlich hohe Scherkräfte, wie sie beim Durchströmen

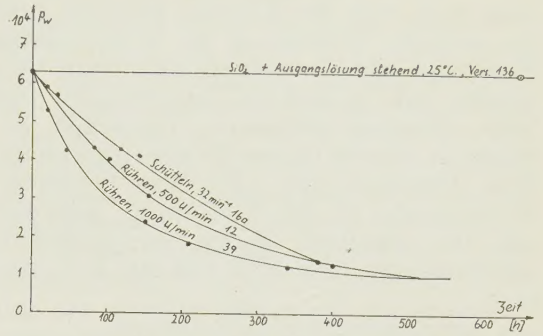


Abb. 3. Einfluß der Bewegung

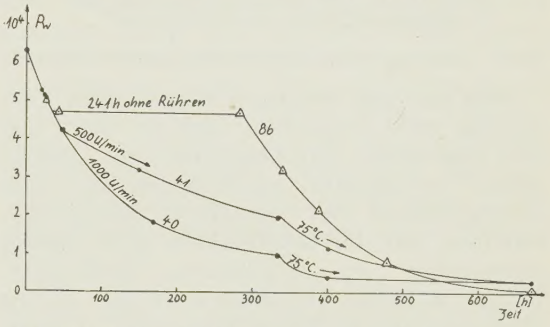


Abb. 4. Einfluß der Bewegung auf den Abbauvorgang. PMME, SiO_2 (0,31), Konz. 2g/L

Tourenzahl	1000	500 (ab 45 h)	1000 U/min
Vers. Nr.	40	41	86

enger Düsen (9) auftreten, die Ursache für den Abbau gewesen wären, während der zweite Fall (freie Beweglichkeit) diese Deutung ausschloß.

Wir stellten dazu folgende Versuche an:

In ein Reagenzglas, wie wir es zu den Schüttelversuchen benutzten, wurde gemäß Abb. 5 die auch sonst übliche (10 g) Quarzsand-Füllung gegeben und durch zwei Glaswollepfropfen von je $^1/_4$ g blockiert. Die Füllung wurde so locker gehalten, daß die Lösung beim Schaukeln ohne nennenswerte Hemmung hindurchströmen konnte. Für reibungslosen Übergang der Luft sorgte dabei ein oberhalb des Lösungsspiegels angebrachtes Glasröhrchen. Aus den in Tabelle 2 mitgeteilten Versuchsergebnissen sieht man, daß der Abbau bei Blockierung des Adsorbens wesentlich geringer ist.

Das gleiche Ergebnis lieferten auch die Versuche 74 und 75 (Tabelle 2). In diesen Versuchen wurden je 2 g Glaswolle einmal der Länge nach starr und unbeweglich,

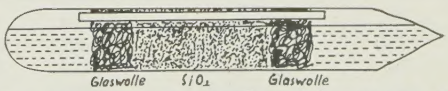


Abb. 5. Anordnung der Probe bei blockierter Bewegung des Adsorbens

aber doch von der Lösung umspült und im anderen Versuch in ca. 2 mm lange Stückchen zerschnitten als Adsorbens verwandt (Abb. 6). Bei den über eine Zeit von 1680 Stunden gehenden Versuchen erfolgte an starrer Glaswolle eine unwesentliche Abnahme (um 1,2 %) des Polymerisationsgrades in der Restlösung, während mit der gleichen Menge zerschnittener Glaswolle eine Abnahme von fast 43 % eintrat.

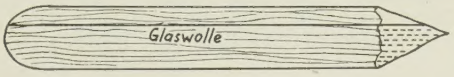


Abb. 6. Anordnung der Probe mit festliegender Glaswolle

Man darf aus den eben mitgeteilten Versuchen wohl schließen, daß es nicht auf eine Bewegung von Absorbens und Lösung relativ zueinander, sondern auf die freie Beweglichkeit der einzelnen Adsorbensteilchen, mit der Möglichkeit recht häufig aneinander zu kollidieren, ankommt. Fixiert man die Teilchen, z. B. wie in den oben genannten Versuchen oder in einer Adsorptionskolonne (ein solcher Versuch wurde von uns ebenfalls unternommen), so tritt kein Abbau, sondern nur Adsorption ein.

32. Die Adsorbensmenge

Von Interesse war nach der durch die obigen Versuche geschaffenen Sachlage der Einfluß der Menge Adsorbens auf die Geschwindigkeit des Abbaus. Wir unternahmen dazu Schüttelversuche mit $2^1/_2$, 5, 10 und 15 g Quarzsand und Versuche im Rührkolben mit 0, 25, 40, 60 und 70 g Quarzsand. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 7 und 8, aus denen ein deutlich schnellerer Abbau mit steigender Adsorbensmenge folgt. Im Prinzip ändert sich auch nichts daran, wenn die übrigen Versuchsbedingungen (Lösungsvolum, Temperatur, Konzentration) variiert werden (s. (5) S. 10).

Besondere Beachtung verdient auch noch der Versuch 52 in Abb. 8, bei dem die gleiche Lösung wie bei den übrigen Versuchen

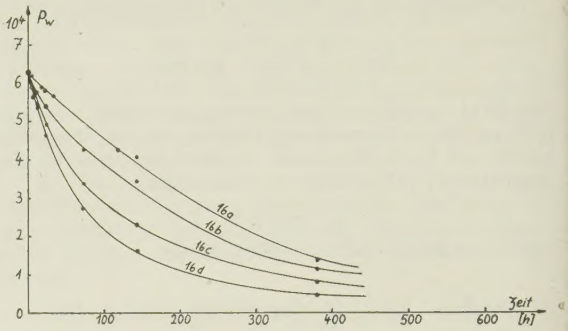


Abb. 7. Schüttelversuche bei versch. Adsorbensmengen. PMME, Toluol, SiO_2 (0,31), Schüttelfrequenz: 32 min^{-1}, Temperatur: 25°C., Konzentration: 2g/L

Adsorbensmenge	2,5	5,0	10	15	g
Lösungsvolum	10	10	10	10	ml
Vers. Nr.	16a	16b	16c	16d	

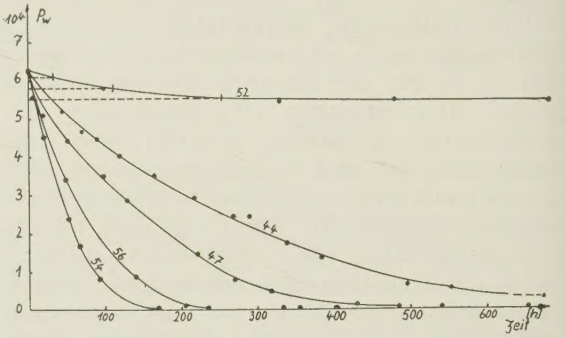


Abb. 8. Einfluß der Adsorbensmenge auf den Abbau. PMME, Toluol, SiO_2 (0,31), 1000 U/min, Konz. 2g/L, Temperatur 75°C.

Adsorbensmenge	0	25	40	60	70	g
Lösungsvolum	111	95	95	85	80	ml
Vers. Nr.	52	44	47	56	54	

ohne Zusatz von Adsorbens gerührt wurde. Man beobachtet hier bei vollem Luftzutritt und 75° C über sehr lange Zeit hinweg (841 Stunden) einen geringen Abbau (um etwa 14 %). Bei 25° C ist der Abbau unter sonst gleichen Bedingungen (Abb. 11) nur unwesentlich geringer (12 %). Dieser Abbau ist aber gänzlich bedeutungslos und nicht etwa additiv in den mit Adsorbenszusatz erhaltenen Kurven enthalten. Das sieht man leicht ein, wenn man bedenkt, daß man mit mittleren Adsorbensmengen schon in zehn Stunden die Grenze unterschreitet,

Tabelle 2

Vers. Nr.	Polymeres	Lös. M	Konz. [g/L]	Volum [ml]	Adsorbens	P_t
73a	PMME	Toluol	2,00	10,0	10 g Quarzsand	182
73b	$P_o = 62\,700$	Toluol	2,00	10,0	10 g Quarzsand, blockiert	33 100
74	$P_o = 62\,700$	Toluol	2,00	10,0	2 g Glaswolle	62 000
75	$P_o = 62\,700$	Toluol	2,00	10,0	2 g Glaspulver	35 800

P_o = Polymerisationsgrad zu Versuchsbeginn P_t = Polymerisationsgrad bei Versuchsende

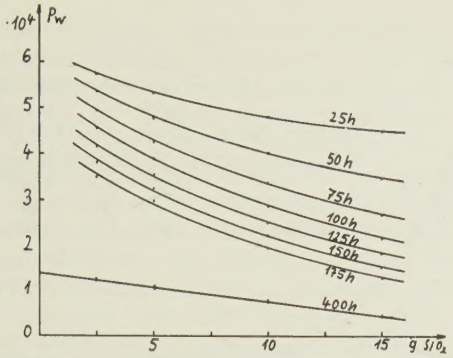


Abb. 9. Abh. des Abbaus von der Adsorbensmenge (Daten aus Abb. 10)

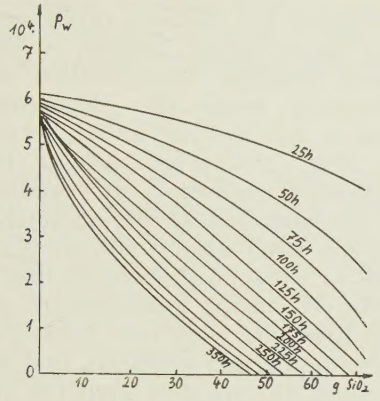


Abb. 10. Abh. des Abbaus von der Adsorbensmenge. (Daten aus Abb. 12)

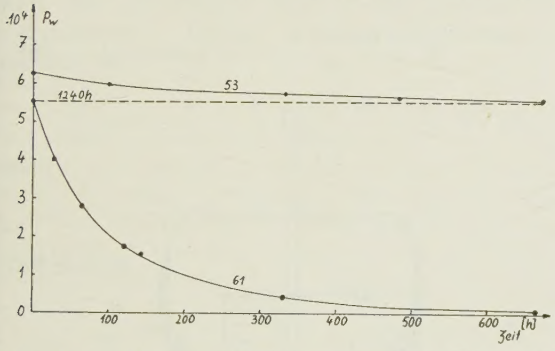


Abb. 11. Abbau einer 1240h nur gerührten Lsg. nach Adsorbenszusatz. PMME, Toluol, SiO_2 (0,31) 1000 U/min, Konz. 2g/L, Temp. 25°C.

Adsorbensmenge	0,0	60	g
Lösungsvolumen	111	→ 85	ml
Vers. Nr.	53	61	

oberhalb deren der Abbau ohne Adsorbens (der thermisch oder hydrodynamisch bedingt sein mag) überhaupt zu bemerken ist. Recht augenfällig wird das auch, wenn man zu der 1240 Stunden ohne Adsorbenszusatz mit 1000 U/min bei 25 °C gerührten Lösung die übliche Dosis Quarzsand (60 g) hinzufügt. Sofort nach Zusatz des Quarzsandes setzt der Abbau in einer Stärke wie bei ganz frischen Lösungen ein (Abb. 11).

33. Die Art und Vorbedeckung des Adsorbens

Der Abbau unter den bisher geschilderten Bedingungen hängt in starkem Maße von den Eigenschaften des als Adsorbens bezeichneten festen Stoffes*) ab. Das erkennt man aus Abb. 12, in der Abbaukurven wiedergegeben sind, die statt mit natürlichem Quarzsand mit mechanisch zerkleinertem Glaspulver von etwa der gleichen Korngröße (s. Tabelle 1) erhalten wurden. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 12 eine Kurve, die mit der gleichen Menge (60 g) Quarzsand erhalten wurde, miteingezeichnet. Der Abbau mit Glaspulver erfolgt anfangs zwar rascher, später aber wesentlich langsamer, obwohl rein äußerlich etwa gleiche Verhältnisse vorliegen. Eine Deutung dieses Befundes ist schwerlich zu geben, doch erscheint es möglich, daß die unterschiedlich schnell zunehmende Bedeckung der Adsorbensoberfläche (Glas adsorbiert mehr und schneller als Quarzsand) dafür verantwortlich ist.

Die Bedeckung der Adsorbensoberfläche äußert sich anscheinend in einem Nachlassen der Abbaugeschwindigkeit. Das schließt man aus den in Abb. 13 dargestellten Versuchen. Versuch 122 stellt eine Abbaukurve dar, wie sie mit dem für alle Versuche benutzten, frischen, gewaschenen und getrockneten Sand erhalten wurde. Benutzt

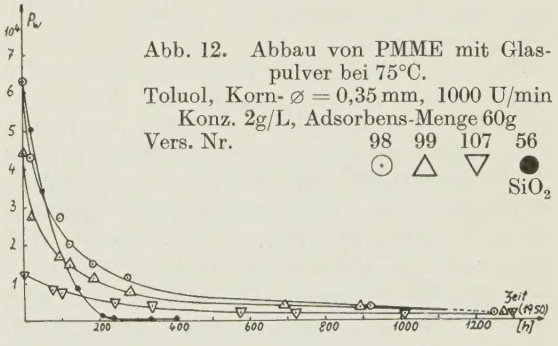


Abb. 12. Abbau von PMME mit Glaspulver bei 75°C.
Toluol, Korn-⌀ = 0,35 mm, 1000 U/min
Konz. 2g/L, Adsorbens-Menge 60g

Vers. Nr.	98	99	107	56
	⊙	△	▽	●
				SiO_2

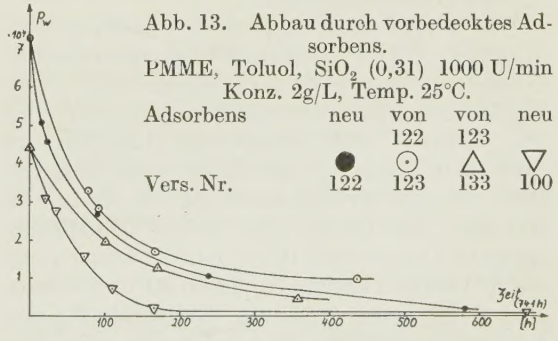


Abb. 13. Abbau durch vorbedecktes Adsorbens.
PMME, Toluol, SiO_2 (0,31) 1000 U/min
Konz. 2g/L, Temp. 25°C.

Adsorbens	neu	von 122	von 123	neu
	●	⊙	△	▽
Vers. Nr.	122	123	133	100

*) der jedoch unter statischen Bedingungen nicht unbedingt adsorptive Eigenschaften zeigen muß.

man den Sand nach dreimaligem Ausspülen mit frischer (nicht abgebauter) Lösung abermals, so erhält man eine höher liegende Abbaukurve (Vers. 123). Benutzt man den Sand in derselben Weise auch ein drittes Mal (diesmal für ein niederpolymeres Produkt), so liegt die dann resultierende Abbaukurve (Vers. 133) noch höher über der zugehörigen mit frischem Adsorbens erhaltenen Kurve (Vers. 100).

Zur Deutung dieses Effektes wird man nach den Ergebnissen des nächsten (34.) und des übernächsten Abschnitts (4.) eine Dämpfung des Stoßes der Körner durch die schon nach einmaligem Gebrauch aufziehende recht starke (3 bis 7 mμ) vernetzte Adsorbathülle annehmen müssen.

34. Die Korngröße des Adsorbens

Nach den Ergebnissen der beiden vorhergehenden Abschnitte sollte man annehmen, daß die Größe der freien Oberfläche*) maßgebend für die Geschwindigkeit des Abbaus sei, denn wir fanden, daß die Abbaugeschwindigkeit einmal mit steigender Menge (und damit steigender Oberfläche) zunimmt und zum anderen mit steigender Bedeckung (experimentell bestimmbar als Glühverlust, s. oben) abnimmt. Der genannte Schluß ist aber voreilig, und man weiß auch nicht, wie man ihn zusammen mit den Ergebnissen des Abschnittes 31 verstehen soll.

Es gab jedoch noch eine experimentelle Möglichkeit zu prüfen, ob die Abbaugeschwindigkeit wirklich der Größe der freien Oberfläche proportional war. Man mußte dazu gleichbleibende Mengen des gleichen Adsorbens aber von verschiedener und vor allem frischer Oberfläche verwenden. Das ging bei gleichbleibender Gestalt der Körner (Formfaktoren s. Tabelle 1) sehr gut durch Auswahl verschiedener Korndurchmesser (Siebfraktionen).

Die Ergebnisse der unter solchen Bedingungen (mit verschiedenen Korndurchmessern) angestellten Versuche zeigt Abb. 14. Daraus geht ganz eindeutig hervor, daß die Körner von größerem Durchmesser (aber von kleinerer Oberfläche pro Mengeneinheit) rascher abbauen als die kleineren Körner. Die Größe der freien Oberfläche (genaue Daten sind in Tabelle 1) kann demnach*) keinen Einfluß auf den Abbau haben. Es muß eine andere Eigenschaft der bewegten Körner sein, die für die Ge-

*) z. B. infolge katalytischer Wirksamkeit.

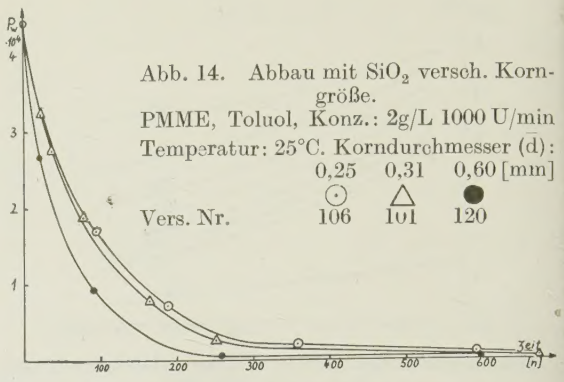


Abb. 14. Abbau mit SiO_2 versch. Korngröße.
PMME, Toluol, Konz.: 2g/L 1000 U/min
Temperatur: 25°C. Korndurchmesser (d):

	0,25	0,31	0,60 [mm]
Vers. Nr.	⊙ 106	△ 101	● 120

schwindigkeit des Abbaus maßgebend ist. Wie wir unten sehen werden, ist das ihre kinetische Energie. Dazu wollen wir den Rührvorgang sowie die Bewegung der Teilchen in der Lösung näher betrachten.

Wie Abb. 15a zeigt, erfolgt bei der Rührung im Rundkolben ein ständiges Abgleiten der Adsorbenskörner an den Kolbenwandungen nach unten, von wo sie durch den Rührer wieder aufgewirbelt und erneut gegen die Wandung geschleudert werden. Vom Rührer aus wird nun jedes Teilchen eine Beschleunigung erfahren, und schließlich werden die meisten Teilchen von der äußeren Kante des Rührers aus tangential mit der Umfangsgeschwindigkeit

$$v_0 = \frac{1000 \cdot 2\pi r}{60} = 157 \text{ [cm/sec}^{-1}\text{]} \qquad [6]$$

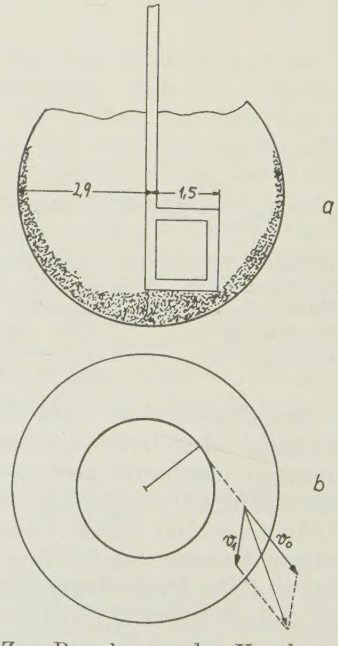


Abb. 15. Zur Berechnung der Kornbewegung beim Rühren

in die Lösung hineingeschleudert. Ein einzelnes Teilchen wird nun nicht direkt in Richtung von v_o (Abb. 15b) auf die Wandung zu fliegen, sondern es wird von der wenn auch viel langsamer als der Rührer rotierenden Lösung noch abgelenkt, so daß es auf einer gekrümmten Bahn zur Wandung gelangt. Wir berücksichtigen das jedoch nicht, da die Bewegung der Lösung um Größenordnungen langsamer erfolgt. Wir nehmen nur zur Kenntnis, daß dadurch keine Verminderung, sondern eine praktisch aber bedeutungslose Erhöhung der Geschwindigkeit des Teilchens eintritt.

Für relativ rasche Bewegungen von Festkörpern in einem flüssigen Medium gilt das Newtonsche Widerstandsgesetz

$$W = F \cdot c \frac{\varrho_L \cdot v^2}{2} \qquad [7]$$

Darin bedeuten W den Reibungswiderstand, F den Querschnitt und v die Geschwindigkeit des bewegten Körpers, ϱ_L die Dichte der Lösung und c eine für jeden Körper spezifische Widerstandszahl. Das bekannte Gesetz von Stokes gilt nur für laminare Strömungen (kleine Reynoldsche Zahlen). [Näheres (5) S. 29].

Durch den nach Gl. [7] gegebenen Reibungswiderstand wird die Geschwindigkeit des gegebenen Kornes kontinuierlich vermindert. Diese Geschwindigkeitsabnahme ist

$$-\frac{dv}{dt} = b = \frac{W}{m} = \frac{F \cdot c \cdot \varrho_L \cdot v^2}{2m} = R_2 \cdot v^2 \qquad [8]$$

oder

$$-\frac{dv}{v^2} = R_2 \cdot dt; \quad R_2 = \frac{F \cdot c \cdot \varrho_L}{2m}$$

und damit

$$\frac{1}{v} = R_2 \cdot t + \frac{1}{v_o}; \quad v = \frac{v_o}{1 + v_o R_2 \cdot t} \qquad [9]$$

m bedeutet darin die Masse eines Kornes, v seine Geschwindigkeit zur Zeit t und v_o die Anfangsgeschwindigkeit gemäß Gl. [6].

Wenn l der Weg ist, den das Korn zurücklegt, so gilt

$$\frac{dl}{dt} = v = \frac{v_o}{1 + v_o R_2 \cdot t} \qquad [10]$$

oder

$$R_2 \cdot l = \ln (1 + v_o R_2 \cdot t) \qquad [11]$$

und mit Gl. [9]

$$v_l = v_o \cdot e^{-R_2 \cdot l} \qquad [12]$$

In unserem Fall (kugelförmige Sandkörner der Dichte $\varrho_F = 2{,}65$, Dichte der Lösung $\varrho_L = 0{,}875$, $l = 2{,}4$ [cm] und $c = 0{,}47$ gemäß (10)) gilt

$$R_2 \cdot l = \frac{3 \cdot 0{,}875 \cdot 2{,}40 \cdot 0{,}47}{4 \cdot 2{,}65 \cdot d} = 0{,}279/d \qquad [13]$$

Nach Gl. [12] wurden nun die Geschwindigkeiten v_w ausgerechnet, die die Körner der verschiedenen Durchmesser nach Durchlaufen der $l = 2{,}4$ [cm] dicken Flüssigkeitsschicht beim Auftreffen auf die Wandung maximal haben können. Die Zahlenwerte findet man in Tabelle 1, Spalte 11. Wenn man die einer Geschwindigkeit v entsprechende kinetische Energie (E_K) berechnet und sie mit der zur Trennung einer einzelnen C-C-Bindung erforderlichen Arbeit $A = 4{,}92 \cdot 10^{12}$ [erg]*) vergleicht, so ergibt sich, da

$$E_K = \frac{m}{2} v^2 \qquad [14]$$

daß

$$Z' = \frac{E_K}{A} = \frac{m \cdot v^2}{2 \cdot 4{,}92 \cdot 10^{-12}} \qquad [15]$$

Bindungen pro Korn gelöst werden können. Pro Gramm Adsorbens ergibt das

$$Z = \frac{1}{m} \cdot Z' = \frac{v^2}{2 \cdot 4{,}92 \cdot 10^{-12}} \qquad [16]$$

Bindungen. Voraussetzung ist jedoch, daß diese Energie über dem Trennungsweg $w = 0{,}68$ Å (de Boer (11)) und auf dem Querschnitt $q = 30$ Å^2 (Grundmolekülquerschnitt) frei wird; d. h. die Zerreißspannung

$$\sigma_{MIN.} = \frac{A \cdot \pi}{w \cdot q \cdot 2} \qquad [17]$$

muß erreicht werden. — Das Ansteigen der Kraft mit der Entfernung wird dabei sinusförmig angenommen (12). — Das wird freilich nur bei einem Bruchteil aller Körner der Fall sein; denn dazu gehört, daß sie mit einer Spitze oder Kante aufstoßen. Da die Körner fast rund sind und annähernd den gleichen Formfaktor (Tabelle 1, Spalte 2) haben, ist die Wahrscheinlichkeit dafür für alle Körner gleich. Die Zahl der wirklich gelösten Bindungen (s in Gl. [20]) wird also der Zahl der maximal lösbaren Bindungen Z [16] und damit v^2 proportional sein. Der Proportionalitätsfaktor f' ist dabei für Körner mit gleichem Formfaktor für alle Korngrößen gleich. Somit gilt:

$$s = f' \cdot Z = f' \cdot \frac{1}{2 \cdot A} \cdot v^2 \qquad [18]$$

Diese Beziehung gilt, wie man sich leicht überzeugen kann, ganz allgemein, also so-

*) entsprechend 71 kcal/mol.

wohl für den Stoß zweier Festkörper als auch für einen Abbau infolge hydrodynamisch bedingter Reibung (Stoß an den Flüssigkeitsmolekeln!).

Setzt man in Gl. [18] die Werte v_w (Tabelle 1) ein, so erhält man mit der Korngröße ansteigende Werte von s (also mit $\bar{d}$ steigende Abbaugeschwindigkeit), wie es auch dem Experiment (Abb. 14) entspricht. Den gleichen Befund erhält man mit Gl. [12] bei einem Stoß im beliebigen, aber für alle Korngrößen ($\bar{d}$) gleichen Abstand l. Es gilt dann:

$$s = f' \cdot Z = f' \cdot \frac{1}{2 \cdot A} \cdot v_o^2 \, e^{-R/\bar{d}}; \quad R = \frac{3 \cdot \varrho_L \cdot c \cdot l}{2 \cdot \varrho_F} \quad [19]$$

Setzt man dagegen in [18] statt v die durch Reibung in der Lösung hervorgerufenen Geschwindigkeitsverluste $(v_o - v_l)$ ein, so folgt, da v_l (wie im Spezialfall v_w) für die größeren Körner größer ist als für die kleineren, für die kleineren Körner ein stärkerer Abbau als für die großen Körner. Dieses Ergebnis steht aber im völligen Widerspruch mit dem Experiment, so daß wir zu dem Schluß kommen: Auch bei den Rührversuchen ist (in Übereinstimmung mit 31.) kein hydrodynamischer Effekt (Kavitation, Turbulenz) als Abbauursache anzusehen.

Eine gute Wiedergabe der beobachteten Verhältnisse (mit der Korngröße zunehmende Abbaugeschwindigkeit) gelingt mit der auf der Basis eines (fast) unelastischen Stoßes der Adsorbenskörner abgeleiteten Beziehung [19]. Das erkennt man, wenn man für s setzt (13):

$$s = \frac{P_o}{P_N} - 1 \approx \frac{P_o}{P_W} - 1; \quad P_W \approx P_o \quad [20]$$

(P_o = Ausgangspolymerisationsgrad, P_N = Zahlenmittel des Polymer. — Gr. zur Zeit t und P_W = viskosimetrisch bestimmter Polymer. — Gr. zur Zeit t). Aus [19] folgt somit:

$$\frac{P_o}{P_W} - 1 = f' \cdot \frac{1}{2A} \cdot v_o^2 \cdot e^{-R/\bar{d}} \quad [21]$$

oder in anderer Schreibweise:

$$\ln\left(\frac{P_o}{P_W} - 1\right) = \ln\left(f' \cdot \frac{1}{2A} \cdot v_o^2\right) - \frac{R}{\bar{d}} \quad [22]$$

Trägt man die aus den Kurven der Abb. 14 ermittelten Werte $\lg\left(\frac{P_o}{P_W} - 1\right)$ gegen $\frac{1}{\bar{d}}$ auf, so ergeben sich tatsächlich bis zu relativ langen Versuchszeiten Geraden, die anfangs etwas geneigt gegeneinander, später aber fast parallel laufen (Abb. 16). Die

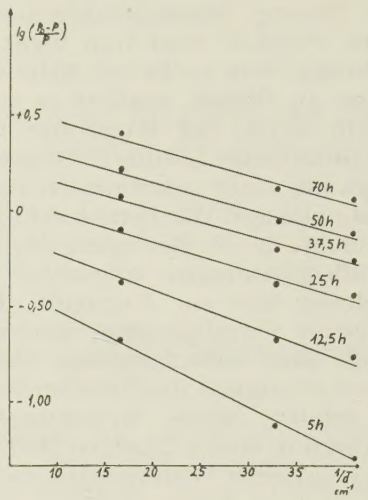


Abb. 16. Zur Abh. von der Korngröße. (Erkl. im Text).

systematischen Abweichungen bei der kleinsten Korngröße mögen daher rühren, daß es sich um eine wesentlich unschärfere Siebfraktion (Durchlauf durch kleinste Maschenweite) mit breiterer Korngrößenverteilung handelte. Die Punkte würden bei einer statt der arithmetischen exakteren Mittelwertsbildung (8) für den mittleren Korndurchmesser ($\bar{d}$) etwas weiter links (zu kleineren Werten $\frac{1}{\bar{d}}$ hin) liegen.

Es dürfte nunmehr ausreichend erwiesen sein, daß der den Abbau verursachende Elementarvorgang tatsächlich der Stoß der Körner untereinander, an der Wandung oder am Rührer ist. Genauer können wir den Ort des Stoßes bei den Rührversuchen einstweilen nicht angeben, doch folgt aus der leichten Abnahme von R, daß sich der Ort, an dem die Stöße vorwiegend erfolgen, mit abnehmender Kettenlänge zum Rührer hin verschiebt.

4. *Die Endprodukte*

Gegen Ende der Abbauversuche, d. h. also nach etwa 300 bis 1500 Stunden bei ständiger Rührung mit 1000 U/min oder bei ständigem Rotieren der mit Polymerisatlösung und Adsorbens gefüllten abgeschmolzenen Reagenzgläser liegen Restlösungen vor, die rein äußerlich keine Unterschiede gegenüber Lösungen anderer (Polystyrol) oder gleicher (PMME) Polymerisate von ähnlich niedrigem Polymerisationsgrad aufweisen. Das darin gelöste Polymerisat hat einen so niedrigen Polymerisationsgrad (etwa 100 bis 500), daß er viskosimetrisch nach Gl. [2] kaum noch be-

stimmt werden darf. Aber auch nach der Methode der Fällungstitration gelingt es kaum, irgendetwas des gelösten Polymeren auszufällen. Dennoch ist das Polymerisat noch so hochpolymer, daß es bei 180° C während einstündiger Trockenzeit nicht flüchtig ist, sondern in Form eines nur wenige μ dicken Films in den Abdampfschälchen hinterbleibt. Aus der Tatsache, daß die Viskosität der Restlösungen auch nach monatelangem Stehen nicht wieder zunimmt, darf man ferner wohl schließen, daß keine Radikale oder zumindest nur inaktive Radikale in der Restlösung vorliegen.

Das auf dem Adsorbens befindliche Polymerisat bestimmten wir (s. Abschnitt 2.) durch die Gewichtsabnahme, welche das bei 180° C getrocknete Adsorbat (Adsorbens + Adsorbend) beim Erhitzen auf 450° C (1,5 Stunden lang) zeigte. Bei dieser Temperatur dampft PMME unter Monomerenbildung weitgehend ab (H. Hopff (6)). Bevor wir jedoch so arbeiteten, hatten wir versucht, das adsorbierte Polymerisat mit Benzol im Durchfluß-Extraktionsapparat bei 75 °C zu extrahieren. Aber obwohl Benzol ein noch besseres Lösungsmittel als Toluol (für PMME) ist, konnten wir nicht eine Spur des adsorbierten Polymerisates herunterlösen [Näheres (5) S. 38]. Man konnte das Absorbat also zwecks Bestimmung des Glühverlustes (siehe 2) gefahrlos mehrmals mit reinem Lösungsmittel ausspülen.

Nach den Ergebnissen der eben genannten Löseversuche muß man für das Adsorbat eine Netzstruktur annehmen. Zu deren Ausbildung bestehen ja auch die verschiedensten Möglichkeiten (siehe (5) S. 39). Nimmt man als Extrem einmal an, daß die in der Restlösung fehlenden $\left(s = \frac{P_o}{P_N} - 1\right)$ Bindungen die Vernetzung des Adsorbates bewirken, so kann man (wie hier nicht näher ausgeführt werden soll) den Polymerisationsgrad des Adsorbates berechnen. Die erhaltenen Zahlenwerte (für Polystyrol etwa 100000, für PMME etwa 500000) liegen in der Größenordnung von $P = 10^5$ bis 10^6, die man als Charakteristikum des sogenannten Microgels (14) ansieht. Die Schichtdicke dieser Hülle beträgt etwa 50 bis 100 Grundmoleküldurchmesser und ist damit etwa zehnmal so stark wie die Adsorbathülle bei der später zu beschreibenden Adsorption unter statischen Bedingungen*).

*) erscheint demnächst Z. f. Elektrochemie.

Hierin mag auch die praktische Bedeutung unserer Versuche liegen, da es sich bei dem System Polymerisat/Adsorbens/Lösungsmittel lediglich um ein mit Lösungsmittel verdünntes System Polymerisat/Füllstoff handelt. Man kann durch die Bildung einer stark vernetzten Polymerisathülle sicher in einigen Fällen die Verstärkerwirkung erklären. Ein solcher Fall wäre z. B. die auffallende Verbesserung einiger Eigenschaften, die sich nach dem Mastizieren von Kautschuk bei gleichzeitigem Füllstoffzusatz einstellt (15, 16).

Zusammenfassung

Es wird über eine bisher nicht beobachtete Abbauerscheinung berichtet, die immer dann zu beobachten ist, wenn die Lösung eines Kettenpolymeren unter Zusatz eines körnigen festen Stoffes (Adsorbens) kräftig gerührt oder geschüttelt wird. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist der Menge des körnigen Stoffes, der Korngröße und der Bewegungsfrequenz proportional. Auf zwei voneinander unabhängigen Wegen (31. und 34.) konnte nachgewiesen werden, daß für den Abbau keine hydrodynamischen Ursachen verantwortlich sind. Da alle anderen Ursachen ebenfalls ausscheiden, kommt als Abbauursache nur die rein mechanische Kollision der Adsorbensteilchen aneinander, am Rührer und an den Wandungen in Betracht. Eine auf dieser Basis geforderte Proportionalität zwischen dem Polymerisationsgrad des Abbauproduktes und dem Korndurchmesser (Abb. 16) besteht und kann als Bestätigung für unsere Ansicht gewertet werden. Die Endprodukte des gen. mechanischen Abbaus sind eine niedermolekulare Restlösung, die sich nicht von normalen Lösungen gleichen Molekulargewichtes unterscheidet, und ein mit unlöslichem (vernetztem) Polymerisat überzogenes Adsorbens. Ein auf solche Art überzogenes Adsorbens zeigt bei nochmaliger Verwendung eine geringere Abbaugeschwindigkeit, da die Polymer-Hülle offenbar stoßdämpfend wirkt.

Literatur

1) Jenckel, E. und B. Rumbach, Z. Elektrochem. **55**, 612 (1951).
2) Marc, R., Z. Elektrochem. **20**, 515 (1914); O. Arendt, Kolloid-Beih. **7**, 212 (1915).
3) Jirgensons, Br., J. prakt. Chem. **159**, 303 (1942), **160**, 21 u. 65 (1942), **161**, 30 (1942).; G. V. Schulz, Z. phys. Chem. B **46**, 105 bis 156 (1940).
4) Kolthoff, I. M. and A. Kahn, J. phys. coll. Chem. **54**, 251 (1950). **55**, 1240 (1951).
5) Sonntag, F., Diss. (Aachen 1953).
6) Hopff, H., Angew. Chem. **64**, 468 (1952).
7) Schulz, G. V., Kolloid-Z. **115**, 90 (1949).
8) Kießkalt, S. und G. Matz, Z. VDI. **93**, 58 (1951).
9) Staudinger, H. und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1159 (1934); H. Staudinger und E. Dreher, ebendort **69**, 1091 (1936).
10) Dubbel, H., Zahlentafeln (Berlin 1947).
11) De Boer, J. H., Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1935).
12) Hess, K. und Mitarb., Kolloid-Z. **98**, 148, 290 (1942).
13) Jellinek, H. H. G., J. polym. Sci. **5**, 264 (1950).
14) Baker, W. O., Ind. Eng. Chem. **41**, 511 (1949).
15) Mullins, L. und R. W. Shorlow, J. Rubber Res. **16**, 275 (1947); I. R. I. Trans. **27**, 55 (1951).
16) Kuzminskii, S. A., M. G. Maizels und N. N. Lezhey, Rubber Chem. Technol. **24**, 250 (1951).

Aus dem Laboratorium der Membranfilter-Gesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen und dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völckenrode

Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumsysteme von Membranfiltern

Von Karl-Heinrich Maier und Hans Beutelspacher

Mit 23 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1953; endgültige Fassung am 24. November 1953)

In gleichem Maße, in dem die Fragen des kolloiden Zustandes der Stoffe in unser Bewußtsein gerückt und damit nicht nur als wissenschaftliche sondern zugleich als technische und praktische Probleme angesehen werden, ist auch das Interesse an Vorrichtungen, die zur Isolierung und Erfassung feinverteilter Stoffe geeignet sind, gewachsen. Eines dieser Hilfsmittel zur Erfassung der Stoffe in kolloidem Zustand ist die Ultrafiltration unter Verwendung teildurchlässiger Membranen. Aus der Praxis ihrer Anwendung heraus hat sich daher in steigendem Maße das Bedürfnis nach einer möglichst genauen Kennzeichnung der Porenweite dieser extrem feinen Filtrierstoffe herausgebildet. Hierbei wird die Porenweite als Bezugsgröße zu den Abmessungen der Teilchen in der Dispersion bewertet und nach der Teilchengröße die Auswahl eines Filters geeigneter Durchlässigkeit getroffen.

Im Rahmen einer kürzlich veröffentlichten Übersicht über die Möglichkeiten der Klarfiltration geht der Verf. v. d. Heide (1) auf den theoretischen Hintergrund der überaus komplexen Probleme der Filtration ein und weist darauf hin, daß die Frage der Porengröße in diesem Zusammenhang immer wieder aufs Neue angeschnitten wird. Hierbei muß jedoch Klarheit darüber bestehen, daß eine noch so genaue Kenntnis der „Porengröße" keine ausreichende Beschreibung der Filtrationswirkung enthält. Es wird hiermit lediglich ein Teilproblem des Trennmechanismus näher geklärt. Die vorhandenen Schwierigkeiten werden gerade im Gebiet der Fein- und Ultra-Filtration noch dadurch vermehrt, daß nicht nur in der Teilchengröße der zu filtrierenden Trübe kolloide Größenordnung und damit verbunden eine Verteilung der Partikel-Durchmesser vorliegt, sondern, daß notwendigerweise in dem strukturellen Aufbau des Filtermediums ebenfalls eine entsprechende Verteilung der Porenweiten enthalten ist. — Die Wirkung der Oberflächenkräfte dieser kolloiden Systeme tritt bei der Trennwirkung als mitbestimmender Faktor in Erscheinung.

Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der Porenabmessungen von Membran- und Ultrafein-Filtern, sowie deren besondere strukturelle Eigenart zum Gegenstand. — Dabei ist sie als Beitrag zur Kennzeichnung der Porensysteme dieser Membranen gedacht, indem sie die Ergebnisse sehr unterschiedlicher Bestimmungs-Methoden in Vergleich setzt. Die Frage, ob zur Charakterisierung der Porensysteme die Untersuchung des leistungsmäßigen Verhaltens (2) weiterführt als eine optische Darstellung (3), muß wohl am besten dahingehend beantwortet werden, daß es darum geht, aus den verschiedenen Methoden ein Bild ohne Widersprüche zu entwickeln. Für die Durchführung von Serienuntersuchungen stand hier das geeignete Untersuchungsmaterial zur Verfügung, das aus der Herstellung mit einer gewissen Typengleichmäßigkeit anfällt und somit ein umfassendes Bild von den charakteristischen Eigenschaften des verwendeten Materials vermitteln konnte. Die Schwierigkeiten, die sich einer exakten Bestimmung der Porenweiten entgegenstellen, ergeben sich dabei nicht so sehr aus der Erfassung physikalischer Meßgrößen, wie aus der Frage, wieweit diese Werte den Voraussetzungen der rechnerischen Behandlung oder Auswertung entsprechen.

Eine der einfachsten Methoden zur Bestimmung der Porenweiten beruht auf der Berechnung eines „mittleren Porenradius" (4). Wegen der praktischen Bedeutung dieser Methode, die in jedem Laboratorium mit einfachen Mitteln durchgeführt werden kann, lag uns besonders daran, zu einer kritischen Beurteilung dieses Verfahrens zu gelangen, ohne die berechtigten Vorbehalte zu verkennen. In diesem Sinne stellt auch die Filtrationsdauer eine Bezugsgröße dar, auf deren Gebrauch man aus praktischen Gründen gar nicht verzichten kann, obwohl sie in Bezug auf den Charakter der Membranen ein vieldeutiger Ausdruck ist.

Es läßt sich nun zeigen, daß für Membranfilter aller Durchlässigkeitsstufen eine charakteristische Beziehung zwischen Durchlaufzeit und berechneter Porengröße besteht. Bei Auftragung der Werte in logarithmischer Teilung erhält man eine Kennlinie, durch welche das wechselseitige Verhältnis gekennzeichnet wird. Die einzelnen Werte liegen hierbei in Gruppierungen — im Rahmen einer gewissen Streuung — an dieser Linie, wobei die Tendenz, ihr zu folgen, recht klar zum Ausdruck kommt. In dem stetigen Verlauf der Kennlinie ist neben der Durchlaufzeit der Einfluß der strukturbedingten Faktoren, Schichtdicke d und Hohlraumvolumen V_H enthalten, d. h. die Werte entsprechen der Kennlinie dann, wenn Hohlraumvolumen und Schichtdicke für die betreffende Durchlässigkeits-Stufe typisch sind. Der Ausdruck d/V_H, der in die Berechnung $r = \sqrt{8 \cdot D \eta d/V_H}$ eingeht, wird im weiteren als Strukturzahl a bezeichnet. Die Strukturzahl hat den Charakter eines gleitenden Wertes, dessen Größe sich für grob- bis fein-durchlässige Membranfilter zwischen $1-2 \cdot 10^{-2}$ bewegt.

Im folgenden sind die Werte für einige Membranen verschiedener Durchlässigkeit — wie sie sich aus der Kennlinie ergeben — in einer Tabelle dargestellt:

Durchlässigkeits Stufe	Filtrations-Zeit in sec	Mittl. Porendurchmesser in m μ
Stufe „grob“	3	580
	5	420
	10	290
Stufe „mittel“	15—20	210—180
	25—35	155—125
Stufe „fein“	40— 60	115—90
	60— 80	90—75
	80—100	75—65

Standart-Beding. 100 cm³ H_2O/100 cm² Fläche
Druckdiff.: 50 cm Hg.

Da die strukturbedingten Faktoren mitbestimmend in die Berechnung der Porenradien eingehen, erschien es wünschenswert, zu einer möglichst genauen Bestimmung von Porenvolumen und Schichtdicke zu gelangen.

Ermittlung der Schichtdicke:

Die Schichtdicken-Messung wurde zunächst mit einem handelsüblichen Meßgerät mit einer Skaleneinteilung von 10 μ durchgeführt. Die Skaleneinteilung ließ hierbei Schätzungen auf Bruchteile mit einiger Genauigkeit (ca. 2 μ) zu. Die Schichtdickenwerte, die mit Hilfe dieses Instrumentes erhalten wurden, bewegen sich je nach der Durchlässigkeit der betreffenden Membranen zwischen 150 und $50 \cdot 10^{-4}$ cm, wobei die Abnahme der Dicke der Verfeinerung der Struktur entspricht. Zur Überprüfung dieser Werte wurde weiterhin die Schichtdicke durch mikroskopische Messungen bestimmt. — Zur Untersuchung wurden spiralförmige Schnitte der Filter angefertigt, die sich mit Hilfe eines Meßokulars rasch abtasten lassen. Durch Ausmessen verschiedener Schnitte erhält man so gleichzeitig ein Bild für die Schichtdickenverteilung über das gesamte Filter. Die durchschnittliche Abweichung in der Verteilung betrug für gröbere Filter + 10%, feinere Filter waren demgegenüber etwas gleichmäßiger.

Ermittlung des Porenvolumens: (4)

Durch das Porenvolumen wird in die Berechnung der Radien ein Ausdruck für die Porenanzahl*) (5) N eingeführt. Im allgemeinen wird hierfür der Wasserwert W eingesetzt, der begrifflich mit dem Porenvolumen identisch ist. Man bestimmt hierbei die Differenz zwischen Naß- und Trocken-Gewicht der Membran $(G_n - G_t)$, welche auf die Einheit von Fläche und Dicke im CGS-System bezogen wird.

Die Werte, die nach dieser Methode für den Wasserwert der MF erhalten wurden, bewegen sich je nach der Durchlässigkeit des Filters zwischen ca. 0,6—0,8. Hierbei ist die Tendenz, nach der Filter stärkerer Durchlässigkeit höheren Wasserwerten entsprechen, zwar unverkennbar, die Streuung der erhaltenen Werte innerhalb einer Durchlässigkeitsstufe ist jedoch so beträchtlich, daß sich eine eindeutige Beziehung nicht abzeichnet. Versuche, die imbibierte Flüssigkeitsmenge maßanalytisch zu erfassen, haben demgegenüber keinen entscheidenden Vorteil gebracht.

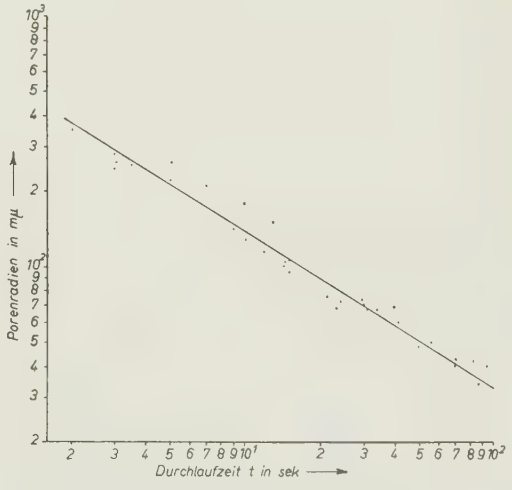


Abb. 1. Kennlinie für die Abhängigkeit der Porenradien in log. Teilung

*) Diese Probleme sind in zahlreichen Veröffentlichungen über Kapillarsysteme von Manegold und Mitarbeitern in der Kolloid-Z. v. 1920—1930 sehr eingehend behandelt. Da diese im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden können, beschränke ich mich hier auf die Angabe von Bjerrum und Manegold, Kolloid-Z. **42**, 97 (1927); **43**, 5 (1927) und Manegold und Viets Kolloid-Z. **56**, 7 (1921).

Es wurde daher auf eine andere Methode (6) zurückgegriffen, das Porenvolumen zu bestimmen. Das Volumen der Festsubstanz, also in diesem Fall der Gerüstsubstanz aus Zelluloseester, läßt sich begrifflich auch als Konzentration des kompakten Anteils am Gesamtvolumen definieren. Das Volumen der Gerüstsubstanz läßt sich durch Bestimmung des Trockengewichtes und durch Umrechnung mit der Dichte der Zelluloseester-Masse erhalten. Hierfür wurde ein Dichtewert von 1,6 zu Grunde gelegt.

Wie gefunden wurde, fallen die Membranfilter aus der Herstellung mit ausreichender Regelmäßigkeit an, daß ihnen unabhängig von Durchlässigkeit und Schichtdicke ein einheitliches Trockengewicht zu Grunde gelegt werden kann. Aus der systematischen Überprüfung einer größeren Anzahl von Filtern wurde das qcm-Gewicht*) der Gerüstsubstanz zu ca. $35 \cdot 10^{-4}$ g/cm² bestimmt.

Errechnet man das Porenvolumen auf der Grundlage eines durchschnittlichen Trockengewichtes, so erhält man für die Abhängigkeit des Porenvolumens von der Schichtdicke eine charakteristische Beziehung, die in dem beigefügten Diagramm dargestellt wird.

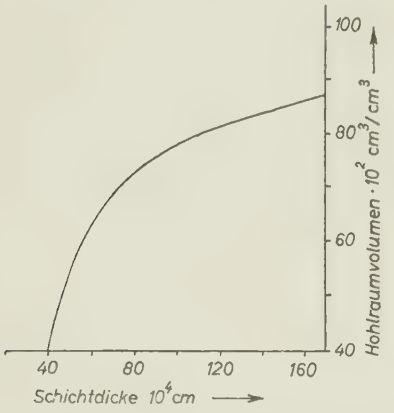


Abb. 2. Abhängigkeit des Hohlraumvolumens von der Schichtdicke

Für die Strukturzahl a ergibt sich hieraus ein gleitender Wert, der sich zwischen $0{,}9-1{,}7 \cdot 10^{-2}$ für eine jeweils zugeordnete Schichtdicke von 50—150 μ bewegt. Diese Werte für die Strukturzahl stehen in einem sinngemäßen Zusammenhang mit den a-Werten, die der zuvor beschriebenen Kennlinie zugrundliegen. Von den bisher genannten Voraussetzungen ausgehend, wurde für die Berechnung der Porenradien eine vereinfachte Formel gebildet, in der der Radius (r^2) neben einer Konstanten nur noch von der Größe der Strukturzahl und der Durchlaufzeit abhängig ist.

$$r^2 = K \cdot \frac{a}{t}$$

$$r^2 \quad \frac{8 \cdot Q \cdot \eta \cdot d}{F \cdot p \cdot t \cdot V_H}$$

$$K = \frac{8 \cdot \eta}{p}$$

In dieser Formel bedeutet K eine Konstante, deren Wert bei unseren Standard-Bedingungen $1{,}18 \cdot 10^{-7}$ beträgt. In diesen konstanten Wert geht der Viskositäts-Koeffizient ($1 \cdot 10^{-5}$) der verwendeten Meßflüssigkeit — in diesem Falle Wasser — sowie eine Druckdifferenz p von 50 cm Hg mit ein. Weiterhin ist der Formel zugrunde gelegt, daß das Zahlenverhältnis von durchtretender Flüssigkeitsmenge und nutzbarer Filterfläche 1 : 1 beträgt, wodurch sich der Ausdruck für die Durchlässigkeit auf $D = \frac{1}{p \cdot t}$ vereinfacht. Die Größenordnung der Strukturzahl beträgt 10^{-2}. — t bezeichnet hier die Durchlaufzeit.

Aus Gründen der einfacheren Darstellung wurde in dem beigefügten Diagramm für die einzelnen Durchlaufzeiten jeweils mit einer besonderen Konstanten gerechnet. In dem Diagramm ergeben sich die einzelnen Werte für r^2 jeweils aus den Schnittpunkten der strahlenförmig auftretenden Linien für die verschiedenen Durchlaufzeiten mit den zugeordneten a-Werten. Um die Übersichtlichkeit nicht zu beeinträchtigen, ist die Darstellung auf eine beschränkte Anzahl von Durchlaufzeiten begrenzt.

Da nach den gemachten Voraussetzungen das Porenvolumen nur noch von der Schichtdicke abhängig ist, läßt sich in dieser Form bei Kenntnis von zwei gut meßbaren Größen — Durchlaufzeit und Schichtdicke — eine ziemlich genaue Berechnung der Porenradien in einfacher Form durchführen. Im Rahmen der Leistungsfähigkeit des angewandten Verfahrens erhält man so Werte für die Porenweiten, die mit der Kennlinie sinngemäß gut übereinstimmen. Inwieweit die so berechneten Werte als reelle Abmessungen der Porenradien angesehen werden, wird im folgenden näher erläutert.

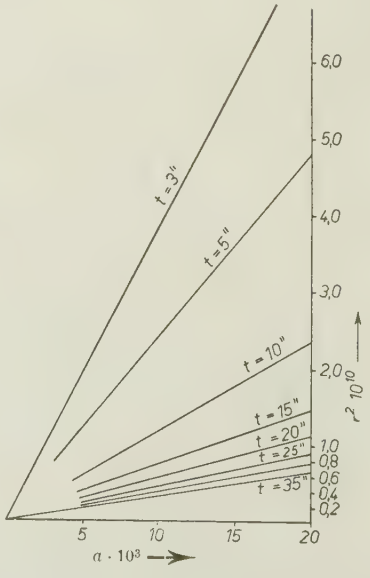


Abb. 3. Porenradius als Funktion der Strukturzahl

Die Berechnung der mittleren Porendurchmesser*) — die sich aus den Filtrationsgesetzen ableitet —besitzt eine exakte Gültigkeit nur für ein Kapillarsystem von „mathematischem Aufbau". Hierbei ist man zumindestens für die rechnerische Behandlung bisher von der Voraussetzung ausgegangen, daß den Membranen ein Kapillarsystem von kanalartiger Struktur zugeschrieben werden muß, und die gemachten Vorbehalte für die Gültigkeit der errechneten Werte beziehen sich daher auch darauf, wieweit ein solches Kanalsystem mit regelloser Anordnung den Voraussetzungen der rechnerischen Behandlung entspricht. Für eine richtige Beurteilung der gemachten Vorbehalte und der sich aus den Abweichungen ergebenden Fehlergröße erscheint daher eine möglichst genaue Kenntnis des Gefügeaufbaus der Membranen unerläßlich. Zur Erklärung der Struktur von Kapillarsystemen hat man bisher die verschiedensten Modelle natürlicher Systeme herangezogen. Die elektronen-optische Untersuchung hat aber ergeben, daß den Membranen ein eigenartiges Gefüge zuerkannt werden muß, das seine Parallele nicht in nativen Stoffen, sondern eher in der Struktur von Kunststoffen findet, die als Schaumstoffe mit geöffneten Poren bezeichnet werden. Solche in einer besonderen Entwicklungsstufe erstarrten Schäume bestehen aus einem System von Vakuolen, deren Wandungen mit Durchlässen versehen sind, so daß ein zusammenhängendes System gebildet wird. Aus Gründen der Stoffeinteilung werden die Strukturfragen an anderer Stelle eingehender diskutiert.

Auf Grund dieser Sachlage muß die bisher gemachte Voraussetzung von Kapillaren kanalartiger Struktur dahingehend korrigiert werden, daß man von Kapillaren nur insofern sprechen kann, als die Strömungswege — bzw. deren Durchmesser wechselnder Größe — kapillaren Dimensionen entsprechen. Zugleich damit wird erkennbar, daß die Beziehung $W = N \cdot r^2 \pi$, mit deren Hilfe der Wert für die Porenzahl N in die Berechnung eingeführt ist, mit einem erheblichen Fehler belastet sein dürfte. In diesem Zusammenhang interessiert es auch, daß die Bestimmung des Porenvolumens auf elektro-osmotischem Wege, die von Wirth durchgeführt wurde, sehr viel kleinere Werte ergab als das Tränkverfahren. Der elektro-osmotisch gemessene Gesamtporen-Querschnitt Q cm²/cm² wird hier mit 0,002 bis 0,008 angegeben.

Wenn die Ergebnisse der Radienberechnung mit Hilfe der Einführung des Wasserwertes als Maß für die Porenanzahl nicht noch größere Fehler ergeben, so liegt das daran, daß die unrichtige Voraussetzung eines Kanalsystems zu einer zweiten Fehlannahme struktureller Art geführt hat. Es ist dies die Annahme, daß die Schichtdicke d der fiktiven Länge der Kapillare bei annähernd gleichem Querschnitt entspricht. Diese Voraussetzung ist jedoch bei einer Blasenstruktur in keiner Weise gegeben. Die sich hieraus ergebenden Berechnungsfehler werden in dem Ausdruck d/V_H zum Teil — in einer allerdings völlig undefinierten Weise — ausgeglichen.

Nach dem bisher Beschriebenen muß das Hohlraumsystem des Membrangefüges als ein kolloides System mit einer entsprechenden Verteilung der Durchmesser angesehen werden. Die eigentliche Gerüstsubstanz ist durch die Vakuolenstruktur aufgelockert, wobei die Durchlässe in den Wandungen als „Poren" angesehen werden müssen und die Trennwirkung des betreffenden Filters bestimmen. Durch die große Zahl von regellos angeordneten Hohlraumlagen in der Vertikalrichtung wird die Trennwirkung außerordentlich verstärkt. Die Charakterisierung der Porosität von Membranen ist daher in erster Linie ein statistisches Problem. Aus diesem Grunde eignen sich für die Lösung dieser Frage insbesondere solche Untersuchungsmethoden, deren Ergebnisse die Verteilung der Porendurchmesser widerspiegeln.

Eines dieser Bestimmungsverfahren ist die Grenzflächenspannungs-Methode, mit deren Hilfe man ein Porensystem in Bezug auf seine Dispersion abtasten kann.

Diese Untersuchungsmethode (9) wurde zuerst von Erbe (7) verwendet und von Grabar und Nikitine (8) nach der mathematisch-physikalischen Seite hin exakt ausgebaut. Man bedient sich hierbei eines nicht miteinander mischbaren Flüssigkeitspaares, z. B. Isobutylalkohol mit Wasser. Die Grenzfläche der beiden Flüssig-

*) Die elektro-osmotisch ermittelten Porendurchmesser sind statistische Durchschnittswerte, und zwar ableitungsgemäß Durchschnittswerte des Engpaßdurchmessers der Kapillaren, weil die hydrostatische Druckerhöhung bei der Elektroosmose vom Engpaßdurchmesser der Kapillaren, nicht aber von deren mittlerem Durchmesser gesteuert wird. Für ein Membranfilter der Stufe „mittel" wird der elektro-osmotische Wert für den Porendurchmesser mit ca. 300 m μ angegeben.

keiten wird in das Kapillarsystem der zu untersuchenden Membran verlegt. Aus dem aufzuwendenden Filtrationsdruck zur Überwindung der Grenzflächenspannung in der Pore werden Rückschlüsse auf den zu Grunde liegenden Porenradius gezogen. Der Berechnung liegt hierbei eine einfache Beziehung $r = \frac{2 \cdot \sigma}{p}$ zugrunde. Durch langsame Drucksteigerung kann man nacheinander die verschiedenen Porendurchmesser zwischen $2r_{max.}$ und $2r_{min.}$ aufschließen. Die erhaltenen Werte für die Porenradien werden mit den durchtretenden Flüssigkeitsmengen mit Hilfe des Poiseuilleschen Gesetzes verknüpft und daraus wird ein Verteilungsbild für Porenanzahl und zugehörige Porendurchmesser gebildet.

Für die praktische Durchführung wurde eine Meßapparatur benutzt, wie sie in den Grundzügen von Grabar beschrieben wurde. Die Methode ergibt gut reproduzierbare Resultate und, soweit sich dies durch Vergleich feststellen ließ, wurden für Membranfilter die gleichen Verteilungsgrenzen erhalten, wie sie bereits von Grabar angegeben wurden.

Zum näheren Verständnis der mitgeteilten Ergebnisse nach diesem Untersuchungsverfahren sei folgendes bemerkt: Die beigefügten Diagramme geben Kurven wieder, in denen die Abmessungen der Porendurchmesser in Abhängigkeit zur prozentualen Verteilung gesetzt wurden. Es ist daher aus diesen Bildern das Gebiet der größten Häufigkeit, sowie die gesamte Verteilungsbreite des zugrundeliegenden Systems ersichtlich. Typisch für die Form der so erhaltenen (asymmetrischen) Kurven ist ein Anfangsast — nach der Seite der max. Porenweiten — mit geringen prozentualen Anteilen. Dieser Anfangsast geht in das Gebiet der größten Häufigkeit über und findet einen relativ steilen Abfall nach der Seite der minimalen Werte. — In dem gestreckten Anfangsast der Kurven kommt zum Ausdruck, daß die untersuchten Filter mehr oder weniger stark ausgebildete Stellen einer Gefügeauflockerung besitzen, in denen die Porenabmessungen ihre max. Werte erreichen. (Die Realität dieser aufgelockerten Stellen läßt sich an Hand des el.-opt. Bildmaterials einwandfrei nachweisen.)

Filtrations-Zeit	$2r_{max}$	$2r_{min}$	gr. Hfgk.	$2R$	Stat. Mittel-Wert
3 sec.	950 mμ	400 mμ	400—600 mμ	600	600
5 sec.	750 mμ	250 mμ	250—500 mμ	500	450
10 sec.	500 mμ	200 mμ	200—400 mμ	300	300
15—20 sec.	400 mμ	200 mμ	200—300 mμ	220	230
20—30 sec.	300 mμ	150 mμ	150—230 mμ	150	200
40—60 sec.	200 mμ	120 mμ	120—160 mμ	100	145
60—80 sec.	200 mμ	100 mμ	100—125 mμ	ca. 70—80	110

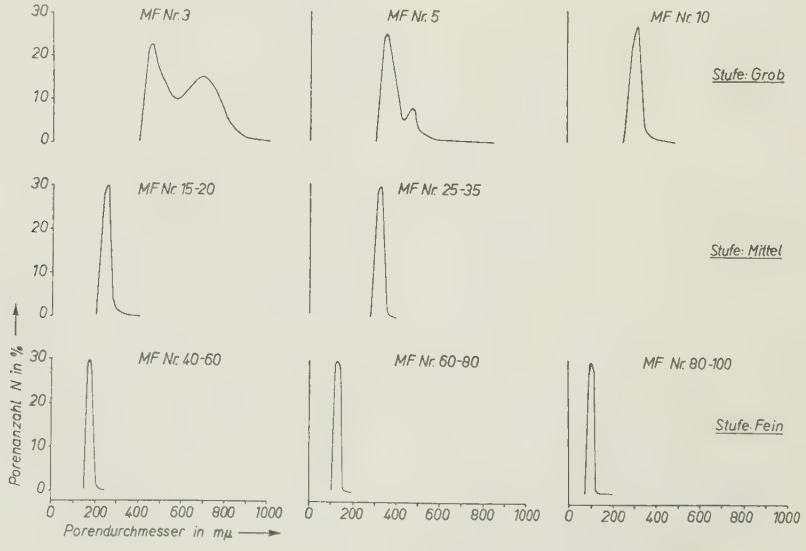


Abb. 4. Verteilung der Porendurchmesser von Membranfiltern

Die beigefügten Kurvenbilder stellen schematisch die stat. Porenverteilung von Membranfiltern verschiedener Durchlässigkeitsstufen „grob", „mittel", „fein" dar. Allgemein bringen sie zum Ausdruck, daß die Verteilungsbreite der Porensysteme mit zunehmender Feinheit abnimmt und daß in der gleichen Reihenfolge die Porenanzahl der grob aufgelockerten Stellen ebenfalls zurückgeht, so daß der Anfangsast außerordentlich flach wird.

In der Tabelle auf Seite 14 sind die Kennzeichenwerte der Porensysteme von Membranfiltern, die aus der Grenzflächenmethode erhalten wurden, wiedergegeben.

Die dargestellten Kurvenbilder zeigen auch, daß die einzelnen Durchlässigkeitsstufen der Membranfilter natürliche Gruppierungen sind, was mit den Bedingungen des Herstellungsprozesses in Einklang steht. In der Stufe „grob" kommt der großporige Charakter der Membranen insbesondere darin zum Ausdruck, daß auch die gröberen Anteile der prozentualen Verteilung relativ groß sind. Mit zunehmender Verfeinerung verringern sich die groben Lockerstellen in der Struktur.

Von besonderem Interesse war die Untersuchung der Mittelstufe, deren praktische Bedeutung darin liegt, daß in ihr die Bakterien- und Steril-Filter enthalten sind. Es soll daher im folgenden an den Beispielen der Mittelstufe die Eigenart der diskutierten Porensysteme näher erklärt werden.

Es wurde gefunden, daß man nach der genannten Methode in der Mittelstufe hauptsächlich zwei Gruppen unterscheiden kann. Diese Gruppen werden im weiteren als Gruppe A und B bezeichnet. Ihrem Typ nach entsprechen sie MF Nr. 15–20, bzw. Nr. 25–35. Hierbei ist die Gruppe A durch eine relativ große, die Gruppe B durch eine mittlere Dispersionsbreite der Durchmesser ausgezeichnet. Die Vergrößerung der Verteilungsbreite erstreckt sich in besonderem nach der Seite der Maximal-Werte, oder, in anderer Weise ausgedrückt, die Gruppe A besitzt stark aufgelockerte Stellen mit entsprechenden max. Porenwerten. In der folgenden Tabelle sind einige typische Kennzeichenwerte der beiden Gruppen wiedergegeben.

Hierin bedeutet t' die Durchgangszeit der Meßflüssigkeit in der Meßapparatur. Erfahrungsgemäß liegen die Werte für die Filtrationszeit im „PA 15" etwa um ein Drittel höher. — Der statistische Mittelwert ist ein Ausdruck für einen „mittleren Porendurchmesser", wie er sich aus der statistischen Verteilung ergibt. Sein Wert entspricht keineswegs in allen Fällen dem mittleren Porendurchmesser $2R$, der aus der Durchlässigkeit berechnet wird.

Max. Porenwerte m μ	Verteilungsbreite m μ	Stat. Mittel-Wert m μ	t'
Gruppe A			
400–430	220	230	10–15 sec
Gruppe B			
250–300	120	200	25–30 sec

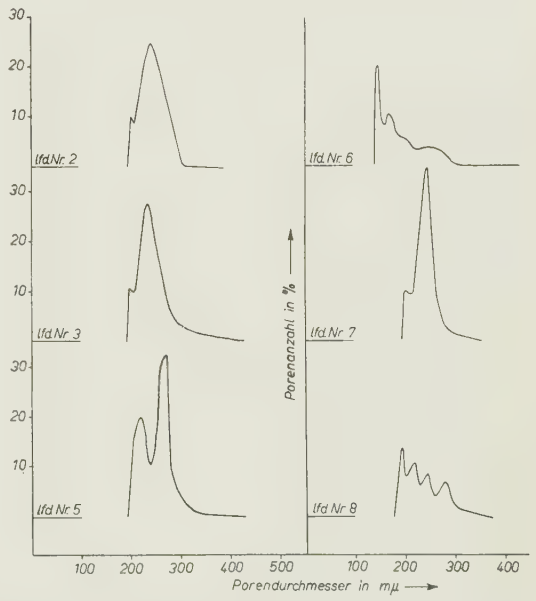


Abb. 5a Verteilungsbilder der Porenweiten Gruppe A

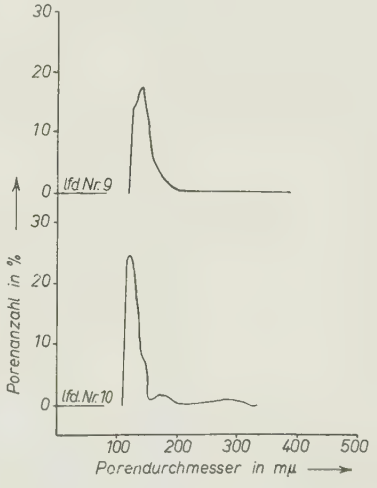


Abb. 5b Fein-struktuierte Membranen mit großer Dispersion Gruppe A

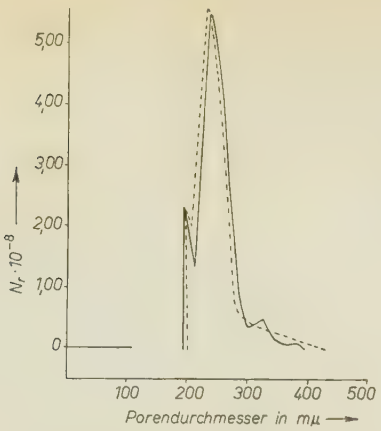


Abb. 5c Übereinstimmende Strukturbilder mitteldurchlässiger Membranen Gruppe A

Die Tabelle läßt erkennen, daß die beiden Gruppen in Bezug auf max. Porengröße, Verteilungsbreite und statistischen Mittelwert deutlich voneinander abgegrenzt sind. In Bezug auf die Durchgangszeit t' besteht eine gewisse Tendenz, nach der die max. Porenwerte sich entsprechend den Durchgangszeiten ändern.

Da es sich bei der Struktur der Membranen um kolloide Systeme handelt, ist mit einer streng gesetzmäßigen Wiederholung in den Beziehungen der einzelnen Größen auch nicht zu rechnen. Es ist daher selbstverständlich, daß den in der Tabelle angegebenen Werten eine gewisse Variation zugrunde liegt. Die Variationsbreite ist jedoch nicht so stark, daß der Gruppencharakter davon überdeckt wäre.

Bei einer genaueren Analyse der Kennzeichenwerte zeigt sich, daß das Bild eines Porensystems durch das Zusammenwirken aller beteiligten Faktoren geprägt wird. Der Zusammenhang der einzelnen Größen untereinander wird hierbei aus den Prinzipien der Variation und der Wahrscheinlichkeit verständlich, wie sie allen statistischen Fragen zugrunde liegen. Die Durchlässigkeit steht in ursächlichem Zusammenhang mit Porenzahl, -Querschnitt und spezifischer Verteilung dieser Größen in einem vorliegenden System. Die Durchlässigkeit ist hierbei ebenso wie der mittlere Porendurchmesser $2R$ eine komplexe Größe.

Man kann solche Systeme in Form von Kurvenbildern darstellen oder aber charakteristischen Merkmale, wie z. B. die Begrenzung der Systeme, den Bereich der größten Häufigkeit und anderes, zu ihrer Kennzeichnung verwenden. In der beigefügten Tabelle sind die Kennzeichenwerte für eine Reihe von Filtern der Mittelstufe wiedergegeben.

Zur Abgrenzung gegenüber der Durchlässigkeitsstufe „grob" wurde ein MF Nr. 10 (lfd. Nr. 1) mit in die Tabelle übernommen. Seine Werte sind, wie ersichtlich, gegenüber der Mittelstufe klar abgesetzt. Dieses Filter gehört nach seinen Charakterisierungsmerkmalen der Stufe „grob" an. Die max. Porenweite der Gruppe A beträgt ca. 400 mμ. Soweit nicht eine extrem uneinheitliche Zusammensetzung vorliegt, bleibt die Abweichung von diesem Wert unter 10%. Die statistischen Mittelwerte bewegen sich zwischen 200 und 240 mμ und zeigen mit dem mittleren Porendurchmesser $2R$ eine recht gute Übereinstimmung. Die zugehörigen Porenanzahlwerte N_r betragen durchschnittlich $10-20 \cdot 10^8$.

Als Beispiel für eine abweichende Zusammensetzung werden die Filter lfd. Nr. 9 und 10 angeführt. Es handelt sich hierbei um sehr uneinheitliche Strukturen, die in der ausgeprägten Verteilungsbreite zum Ausdruck kommen. Gleichzeitig finden wir hier ungewöhnlich hohe Werte für die Porenanzahl N_r.

Solche extremen Werte für N_r ergeben zugleich eine entsprechend große wirksame Fläche aus der Summe der Porenquerschnitte. Der Summenwert übersteigt hier-

Gruppe A

Lfd. Nr.	t' in sec	$2r_{max}$	$2r_{min}$	größte Häufigkeit — in mμ —	$2R$	StMW	$D \cdot 10^4$	$N_r \cdot 10^{-8}$
1	7	518	268	270—400	310	314	2,17	12
2	9,5	388	202	200—209	253	242	1,54	20
3	11	428	198	200—270	243	236	1,48	21
4	11	400	240	240—330	250	284	1,30	14
5	12,6	408	196	200—275	222	242	1,17	16,6
6	13,5	420	145	150—300	194	196	1,09	20
7	14,5	348	194	200—260	204	232	1,01	16,5
8	17	370	184	190—250	214	220	0,90	44
9	10	430	120	120—190	263	157	1,50	170
10	38	328	110	110—150	130	126	0,39	62

bei den Querschnitt der zugehörigen Filterfläche. Wenn man diesen Zahlen eine reale Bedeutung zumessen will, muß man annehmen, daß hier eine räumliche Anordnung für die Ebene der wirksamen Porenquerschnitte innerhalb der Membran vorliegt.

Die lfd. Nr. 9 stellt den Typ einer uneinheitlichen Membran der A-Gruppe dar. Sie ist charakterisiert durch eine max. Porenweite von 430 mμ, wobei gleichzeitig die Minimal-Werte auf ca. 120 mμ herabreichen. Dementsprechend ist auch das Gebiet der größten Häufigkeit nach der Minimalseite verschoben. Konkret ausgedrückt liegt hier ein Filter vor, dessen Hauptverteilung in den Bereich der Stufe „fein" gehört, wobei gleichzeitig relativ große Lockerstellen im Gefüge Maximalwerte der Mittelstufe erreichen.

Es dürfte in diesem Zusammenhang von Interesse sein, daß in der zitierten Arbeit von Grabar für Membranfilter „bakteriendicht", also MF Nr. 15—20, eine Dispersion von 110—440 mμ angegeben wird.

In der lfd. Nr. 10 liegt prinzipiell die gleiche Struktur vor. Die Maximalwerte bleiben zwar vergleichsweise hinter lfd. Nr. 9 etwas zurück. Die entscheidende Verringerung der Durchlässigkeit (und damit die Erhöhung von t' auf 38 sec, siehe Kurvenbilder Nr. 9 und 10) geht auf die gegenüber Nr. 9 relativ geringere Gesamtporenzahl zurück, was bei der Auftragung nach proz. Anteilen im Kurvenbild nicht zum Ausdruck kommt.

Als Beispiel für weitgehend übereinstimmende Strukturbilder sind die lfd. Nr. 2 und 3 nochmals besonders dargestellt. Hierbei erfolgte die Auftragung der Porenanzahl in absoluten Werten, um eine unmittelbare Vergleichsmöglichkeit zu erhalten.

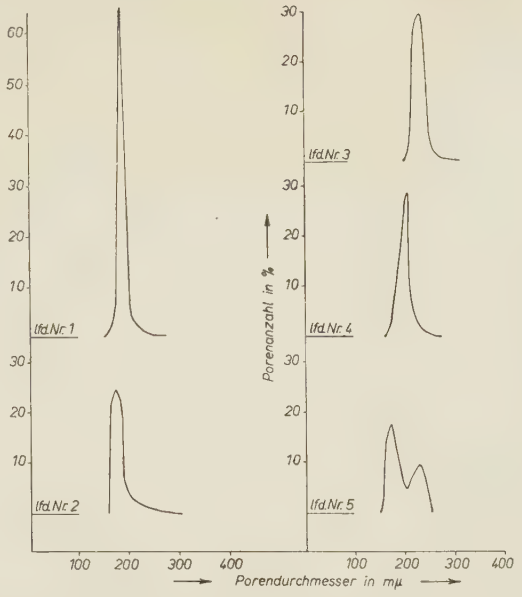


Abb. 6. Verteilungsbilder der Porenweiten Gruppe B

gung der max. Porengröße mit dem entscheidenden Intervall für die Grenze der Bakteriengrößen zusammenfällt, kommt dem Gruppenunterschied zugleich eine erhebliche praktische Bedeutung zu. — Die Gesamtporenanzahl liegt zwischen 10 bis $20 \cdot 10^8$/cm². Bei gleicher Größenordnung wie die der A-Gruppe bedingt dies auf Grund der kleineren Porendurchmesser-Werte eine starke Verringerung der wirksamen Querschnittfläche, die sich in der verminderten Durchlässigkeit ausdrückt. Die mittleren Porendurchmesser 2 R (aus d. Durchl.ber.) liegen mit 150—170 mμ durchweg niedriger als die stat. Mittelwerte mit 180 bis 220 mμ. Wie in der Tabelle S. 14 besonders deutlich zum Ausdruck kommt, stehen die 2 R-Werte mit den stat. Werten bei grobdurchlässigen Filtern in guter Übereinstimmung. Mit zunehmender Verfeinerung

Gruppe B

Lfd. Nr.	t' in sec	$2r_{max}$	$2r_{min}$	größte Häufigkeit — in mμ —	2 R	StMW	$D \cdot 10^4$	$N_r \cdot 10^{-8}$
1	22	275	150	160—220	160	189	0,67	20
2	24	300	160	160—180	170	180	0,60	24
3	25	310	200	200—240	160	229	0,44	10
4	28	270	160	180—220	135	196	0,53	12
5	29	250	150	150—240	145	187	0,51	20

Im allgemeinen ist die Gruppe B feiner strukturiert als die A-Gruppe, was in allen Kennzeichenwerten zum Ausdruck kommt. Die max. Porenwerte schließen mit Werten von 250—300 mμ ab. Da diese Erniedri-

der Struktur verschiebt sich der Wert für 2 R kontinuierlich in Richtung der Minimalwerte.

Die Membranen der Stufe „fein" sind prinzipiell gleichartig aufgebaut wie die

mittel-durchlässigen Filter, wobei die Struktur insgesamt verfeinert ist und die Gesamtverteilungsbreite weiter abnimmt. Die max. Porenwerte erniedrigen sich in der Fein-Stufe einheitlich auf ca. 200 mμ, während die Minimalwerte auf 120, 100 mμ oder noch geringere Werte abfallen. Dies gilt für MF Nr. 40 bis 80. Feinere Filter mit einer Durchlaufzeit von 100 sec und darüber zeigen leider ein weniger einheitliches Strukturbild. Die max. Porenwerte können hierbei wieder Werte von 300—400 mμ erreichen, was auf eine uneinheitliche Zusammensetzung des zugrunde liegenden Porensystems mit besonders groben Stellen in kleinster Porenanzahl schließen läßt.

Die Erfassung der Abmessungen der Porenstruktur gestaltet sich mit zunehmender Feinheit schwieriger. Für die Ultrafeinfilter dürfte die el.-mikroskopische Untersuchungs-Methode zunächst ausschalten, da es kaum möglich sein wird, das Objekt unverändert zur Abbildung zu bekommen. Der Schwierigkeit der Veränderung des Objektes während der Untersuchung steht man auch bei der Anwendung der Grenzflächen-Methode gegenüber. Es steht dies, wie zu vermuten ist, damit in Zusammenhang, daß mit zunehmender Feinheit der Membranen die Wandstärken der Hohlräume abnehmen und in den Meßlösungen durch Quellung ihre mechanischen Eigenschaften verändern. — Jedenfalls muß man aus der Verringerung der Durchlässigkeit bei der Verwendung der Meßlösungen annehmen, daß eine entscheidende Deformation des Gefüges hervorgerufen wird, die die Meßergebnisse in Frage stellt.

Bei Verwendung von gereinigtem destilliertem Wasser erhält man in der Meßapparatur eine Durchlässigkeitskurve, die gegenüber der theoretischen Kurve nur eine recht geringe Verminderung der Durchlässigkeit mit steigendem Druck bis ca. 1 kg/cm² zeigt und die unverändert bei abnehmendem Druck die ursprünglichen Werte wieder erreicht. Für die Durchlässigkeit von Ultrafeinfiltern „grob" wurde so ein Wert von ca. $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ gefunden.

Verwendet man an Stelle von Wasser die wäßrige Phase von Lösung II (Flüssigkeitspaar aus Isobutyl-Methyl-Alkohol mit Wasser im Verhältnis 5 : 1 : 4, wechselseitig gesättigt), so findet man eine starke Herabsetzung der Durchlässigkeiten auf auf einen Wert von ca. $0{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Es gelang daher nur in einem Falle bei einem Ultrafeinfilter (Stufe „grob"), eine Durchlässigkeitskurve zu erhalten, die auf Grund der gefundenen Werte auswertbar ist. Das Verteilungsbild des zu Grunde liegenden Systems ist in dem beigefügten Diagramm wiedergegeben. Die Porenstruktur zeigt max. Durchmesser von ca. 200 mμ. Der Hauptteil der Porenanzahl des betreffenden Systems liegt dabei stark nach der feinen Seite hin verschoben (ca. 20 mμ). Diese Werte stehen in ausreichend guter Übereinstimmung mit den Angaben von Grabar für Ultrafeinfilter „grob" von 20 mμ für die Minimalwerte und 300 mμ für die Maximalwerte. Bei den max. Porenabmessungen muß man wohl ohnehin mit gewissen Schwankungen rechnen. Es wird auch für möglich gehalten, daß der gefundene Wert von 225 mμ infolge der Deformation etwas zu niedrig erhalten wurde.

Für das genannte UF „grob" (Nr. 6) wurde folgende Verteilung des Systems gefunden:

Poren-Durchmesser	Prozent Poren-Anzahl
20—25 mμ	77%
25—50 mμ	20%
50—100 mμ	2%
100—200 mμ	0,1%

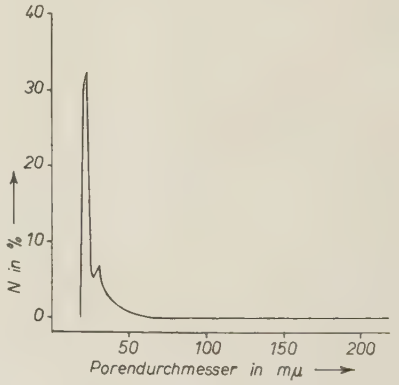


Abb. 7. Porensystem von Ultrafeinfiltern Stufe „grob"

Das Bild des Porensystems für UF, Stufe „grob", zeigte eine Verteilungsbreite von 20—225 mμ, wobei die größte Häufigkeit in dem Gebiet zwischen 20—30 mμ liegen dürfte.

Ein Vergleich mit den Messungen, die von Grabar und Nikitine ausgeführt wurden, zeigt folgendes: Die Verf. sind sich offensichtlich darüber im Klaren gewesen, daß die so erhaltenen Werte nicht in allen Fällen reale Größen wiedergeben. „Nous ne nous sommes pas préoccupés des valeurs absolues des ordonnées, seules des valeurs

relatives entrant en jeu". Sie nehmen daher davon Abstand, absolute Zahlen für Porenanzahl und Durchlässigkeit der einzelnen Membranen wiederzugeben. Aus den dort dargestellten Kurvenbildern (l. c. S. 730) für die Beziehung zwischen durchtretender Flüssigkeitsmenge und Filtrationsdruck läßt sich jedoch bei einer näheren Analyse feststellen, daß die Durchlässigkeit vergleichbarer Filter, z. B. 2 R — 54 mμ, den recht geringen Wert für die Durchlässigkeit von $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ besitzen dürfte. Dies ist aber die gleiche Größenordnung, die bei unseren Versuchen an Ultrafeinfiltern gefunden wurde, bei denen wir eine starke Verringerung der Durchlässigkeit annehmen müssen. — Man kann daher im Zweifel darüber sein, inwieweit solche Ergebnisse zur Auswertung herangezogen werden dürfen. Aus diesem Grunde haben wir uns auch auf die Wiedergabe einer Messung beschränkt, deren Durchlässigkeitswert $2 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

Wenn man zur Beurteilung der den Ultrafeinfiltern zu Grunde liegenden Systeme den mittleren Porendurchmesser 2 R aus der Durchlässigkeit heranzieht, erhält man für die einzelnen Stufen folgende Kennzeichenwerte:

Durchlässigkeits-Stufe		Mittlerer Poren-Durchmesser
Grob	(1— 10′)	100—35 mμ
Mittel	(10— 30′)	35—20 mμ
Fein	(30—100′)	20—10 mμ
Feinst	(100—500′)	10— 5 mμ

Die Bedenken dagegen, die Werte des mittleren Porendurchmessers zur Grundlage der Ultrafilterbewertung zu machen, ergeben sich nicht so sehr aus den relativen Fehlern der Berechnung als daraus, daß die Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Methoden, wie Licht- oder el.-optische Messungen, Grenzflächenmethode, Bakterienfiltration usw., ebenfalls nicht in ausreichendem Maße herangezogen werden können.

Allen indirekten Meßverfahren ist es gemeinsam, daß für die Auswertung der erhaltenen Meßgrößen eine Reihe von Voraussetzungen gemacht werden, die z. T. zumindesten zweifelhaft bleiben müssen. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, die zu Grunde liegende Struktur auf optischem Wege direkt sichtbar zu machen. Diese Möglichkeiten waren aber erst wirklich gegeben durch die Anwendung der el.-opt. Untersuchungs-Verfahren, mit deren Hilfe man auch so relativ kleine Abmessungen erfassen kann.

Der erste Versuch zur übermikroskopischen Darstellung der Membranstruktur geht auf Pietsch (10) zurück. Die damals noch nicht völlig entwickelten Arbeitsmethoden haben eine richtige Auswertung der Aufnahmen erschwert. In einer neueren Arbeit über die Strukturuntersuchung von Membranfiltern von Helmcke (11) wird der Gefügeaufbau durch verschiedene Präparationsmethoden (Kohlehülle-Verfahren, Metallschrägbedampfung)sichtbar gemacht. Die Struktur wird hierbei als blasenförmiges Gebilde beschrieben, wobei durch Verschmelzen der blasenförmigen Hohlräume längliche Schläuche und kettenförmige Aufreihungen entstehen, die sich in allen Dimensionen ausweiten.

Etwa gleichzeitig ist in Amerika eine Arbeit von A. Goetz (12) erschienen, in der über die Ergebnisse der el.-optischen Untersuchungen in folgender Weise berichtet wird. „Die innere Membranstruktur stellt ein extrem feines submikroskopisches Netzwerk von großer Regelmäßigkeit dar, welches durch zwischenmolekulare Kräfte verbunden ist und wovon nur das Elektronen-Mikroskop charakteristische Einzelheiten enthüllt. — Es muß bemerkt werden, daß der Porendurchmesser keine direkte Beziehung zur kleinsten Teilchengröße hat, weil dieser augenscheinlich einen mehr spaltförmigen als zirkularen Querschnitt besitzt."

Auf Grund des folgenden Bildmaterials aus der elektronen-optischen Untersuchung sind wir in der Lage, eine eingehende Beschreibung der Struktur des Membrangerüstes zu geben. Die Ergebnisse gestatten hierbei in gewissem Umfang eine zahlenmäßige Auswertung in Bezug auf die Dimensionierung des vorliegenden Systems, wie auch auf Größe und statistische Verteilung der in Erscheinung tretenden Durchmesser.

Die eigentlichen Bauelemente der Membranstruktur sind blasenförmige Gebilde, die genetisch auf den emulsoiden Charakter der Ausgangslösung zurückgehen. Da sie in der Trockenstruktur der Membranfilter als Hohlräume vorliegen, haben wir sie als Vakuolen bezeichnet. Sie zeigen zirkulare oder ovale Durchmesser, die aus Gründen ihrer Bildungsweise im allgemeinen deformiert sind. Durch Aneinanderlagern der Vakuolen in dichter Packung und durch wechselseitiges Verschmelzen entsteht das

typische Bild des Membrangerüstes. An den Berührungsflächen der Hohlräume ist die ursprünglich geschlossene filmartige Wandung aufgebrochen und bildet so Durchlässe, die sich nach allen Richtungen des Raumes öffnen und in ihrer Gesamtheit ein kommunizierendes System bilden. Die „überschüssige" Wandsubstanz wird bei dem Vorgang der Blasenöffnung aufgerollt und bildet dabei charakteristische Wülste und Streben. Bezogen auf die Größenordnung der Vakuolen handelt es sich bei dem Inneren der Membran um einen Raum von beträchtlicher Tiefe.

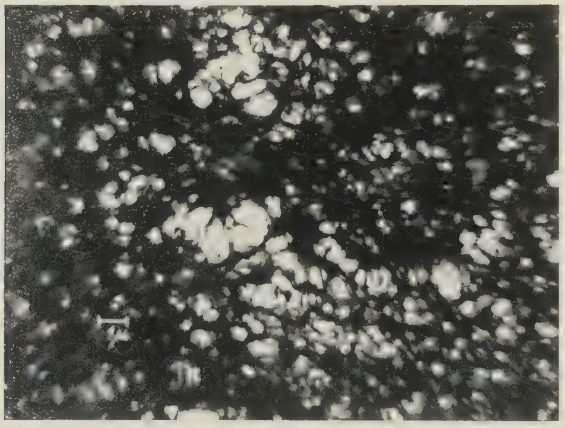


Abb. 8. Membranfilter „mittel" Mikrotomschnitt parallel zur Filteroberfläche

Abb. 8 zeigt eine elektronen-optische Aufnahme eines dünnen Schnittes von Membranfilter „mittel", parallel zur Filteroberfläche. Es ist ein Übersichtsbild einer Fläche von 15 × 20 μ in 4000-facher Vergrößerung. Die Vergrößerung ist für das unbewaffnete Auge nicht ausreichend, um Einzelheiten der Strukturierung klar zu erfassen. Die Übersicht zeigt aber charakteristisch, wie das dichte und feine Gefüge an einzelnen Stellen aufgelockert ist, z. B. zeigt die Mitte des Bildes eine Zusammenlagerung großer Vakuolen.

Die Schnittbilder Abb. 9 und 10 in stärkerer Vergrößerung lassen Einzelheiten des Aufbaues deutlicher erkennen. Sie zeigen jedoch ein solches Maß von Überschneidungen der Linien, in denen sich das Gerüst in seiner räumlichen Anordnung abzeichnet, daß es zweckmäßig erscheint, das Aufbauprinzip zunächst an einigen aus dem Zusammenhang herausgenommenen Teilstücken aufzuzeigen.

Präparationstechnik zu den Abb. 8, 9 und 10

Etwa 2 × 2 mm große Filterquadrate wurden mit Polyvinylalkohol auf einen Holzblock in Form einer Stumpfpyramide übereinandergeklebt. Die Schnitte wurden unter thermischer Ausdehnung mit dem Glaskeil im Ultra-Mikrotom der Firma Sartorius-Werke A.-G., Göttingen hergestellt. Anschließend wurden die Schnitte mit einem feinen Haarpinsel auf Wasser übertragen. Der Polyvinylalkohol wurde mit Wasser herausgelöst. Die Schnitte wurden sodann mehrmals in dest. Wasser gewaschen und schließlich auf Platinnetz-Plättchen gebracht. Es wurde vorsichtig unter der Lampe getrocknet und dann mikroskopiert.

Abb. 11 zeigt eine einzelne Vakuole aus der Oberfläche eines Membranfilters „grob" in starker Vergrößerung, die nach einem Abdruckverfahren erhalten wurde. Man gewinnt durch die Präparationstechnik begünstigt hieraus ohne weiteres den Eindruck eines räumlichen Gebildes. Die Abmessungen dieser Vakuole betragen ca. 1—1,5 μ. Nach der Oberseite hin ist die ursprüngliche Wandung stark aufgebrochen. Die entstandenen Durchlässe liegen in verschiedenen Ebenen, wobei Öffnungen mit

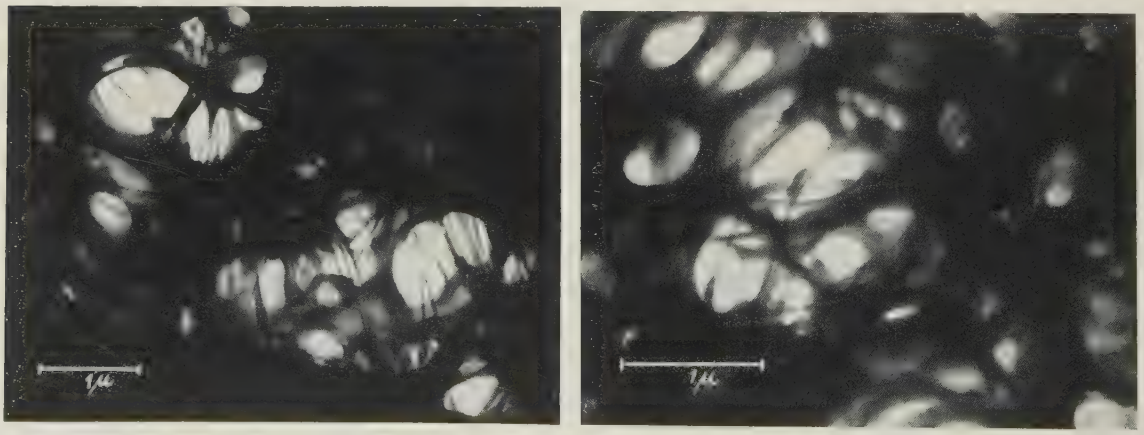


Abb. 9 und 10. Membranfilter „mittel" Mikrotomschnitt. Bildwiedergabe aus der Innenstruktur

Abb. 11. Membranfilter „grob" Abdruck aus der Oberfläche, einzelne Vakuole

Abmessungen von 500—700 mμ gefunden werden. Die verdickten Streben besitzen einen Durchmesser von ca. 80—100 mμ. Nach der Unterseite, also in Richtung auf das Innere der Membran, ist die Struktur weniger stark aufgebrochen als nach oben und die Wandfläche zum Teil erhalten. Die Dicke der Filmwandung wird auf ca. 10 mμ geschätzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Wandstärke von Stelle zu Stelle stark wechselt, je nach dem Maß, in dem das Wandmaterial aufgerollt ist. Die vorliegenden Durchmesser der Wandungsöffnungen sind in entsprechender Weise kleiner als an der Oberseite; sie betragen 200—300 mμ.

Präparation der Al/Pt-Abdrücke, Abb. 11

Etwa 5 × 3 cm große Membranfilter-Streifen wurden um Glasobjektträger gelegt und an der Rückseite durch Klebestreifen befestigt. Dann wurde unter einem Winkel von ca. 25° zunächst *Pt* schräg aufgedampft. Anschließend wurde ein zusammenhängender Abdruckfilm durch senkrechtes Aufdampfen von *Al* hergestellt. Das Filtermaterial wurde bei Raumtemperatur mit Methylazetat abgelöst und mehrmals mit reinem Methylazetat gewaschen. Nach Auffischen auf Platinblenden und langsamem Trocknen unter der Lampe wurden die Abdrücke zur Untersuchung in das Elektronen-Mikroskop eingebracht.

Die Abb. 12 und 13 sind Ausschnitte aus der Oberfläche von Membranfilter „mittel". Die Abmessungen der vorliegenden Durchmesser überschreiten im Durchschnitt Werte von 500—600 mμ nicht. Es bestehen jedoch hierbei einige Zweifel, ob die abgebildeten Öffnungen tatsächlich die Abmessungen der Durchlässe wiedergeben oder ob hier durch die geübte Präparationstechnik einzelne Stege, die möglicherweise die Öffnungen unterteilen, herausgebrochen oder nicht erfaßt sind. Wegen der außerordentlich dünnen Schicht, die mit der Abdrucktechnik erhalten wird, wird auch die Strukturierung der nächstliegenden Tiefenschicht nicht mehr abgebildet.

Die beschriebenen Bilder lassen zugleich erkennen, daß die Oberfläche im Vergleich zur Innenstruktur insgesamt weniger geöffnet ist, da zwischen den geöffneten Vakuolen sich eine geschlossene Decke aus Gerüstmasse hinzieht, in die die Öffnungen eingelassen erscheinen.

Ganz allgemein vermitteln die Schnittaufnahmen wegen der außerordentlich großen Tiefenschärfe des Elektronen-Mikroskopes ein instruktiveres Bild der Membranstruktur, als man es nach dem Abdruckverfahren erhält. Sie sind unmittelbarer, und es entfallen störende Begleiterscheinungen der Präparationstechnik, wie sie durch Aufdampfen entstehen. Gelegentlich treten bei den Schnitten Zerrungen in Erscheinung, die durch den Schneiddruck hervorgerufen werden. Ein Teil der Bilder

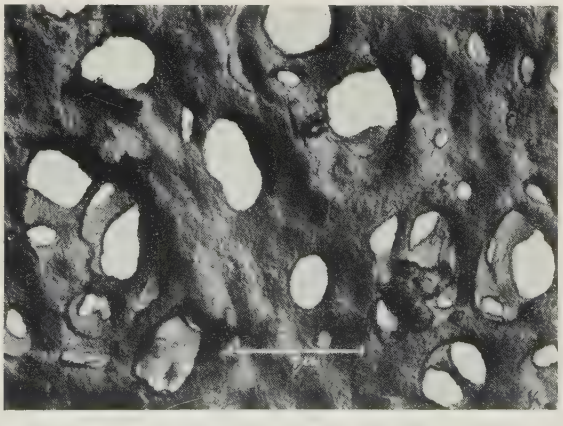


Abb. 12 und 13. Membranfilter „mittel" Abdrücke aus der Oberfläche

ist jedoch von solchen Verzerrungen völlig frei.

Abb. 14 ist ein Mikrotom-Schnitt in vergleichbarer Vergrößerung mit dem Abdruck Abb. 11. Das Bild gibt eine Stelle aus der Innenstruktur von Membranfilter „mittel" wieder. Der Durchmesser der abgebildeten stark aufgebrochenen Vakuole beträgt max. ca. 900 mμ. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß in dem Bild eine Verzerrung vorliegt, so daß der ursprüngliche Durchmesser wohl etwas kleiner anzunehmen ist. Da es sich um die Durchlässigkeitsstufe „mittel" handelt, kann man auch ganz allgemein eine Verkleinerung der Dimensionierung gegenüber der Abb. 11 erwarten. Die Durchlässe besitzen im Durchschnitt einen Durchmesser zwischen 200 und 400 mμ.

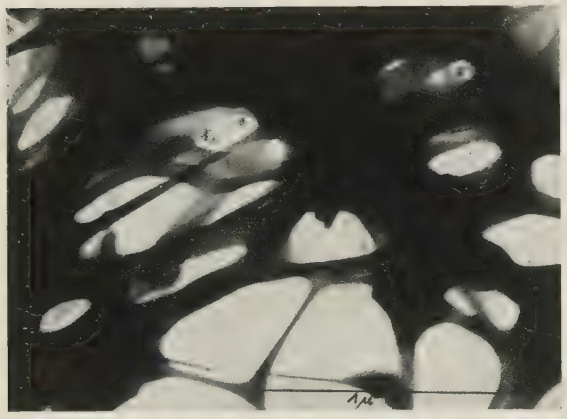


Abb. 14. Membranfilter „mittel" Mikrotomschnitt aus der Innenstruktur, Bildausschnitt in starker Vergrößerung

Präparationstechnik Abb. 14

Kleine Filterquadrate wurden in flüssigem Cremolan eingebettet und nach dem Erstarren mit dem Ultra-Mikrotom unter mechanischer Zuführung mit dem Glaskeil geschnitten.

Zur Auflösung des Cremolans wurden die Schnitte in Wasser übertragen und mehrmals gewaschen. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei Abb. 8 usw. beschrieben.

Die Abb. 15 und 16 zeigen ein Schnittbild von Membranfilter „mittel" in 17000-facher Vergrößerung bzw. eine charakteristische Einzelpartie aus diesem Bild in 48000-facher Vergrößerung. Die besonderen Merkmale der Membranstruktur treten hier klar in Erscheinung, so daß die Bilder zum Aufzeigen der Einzelheiten gut geeignet sind.

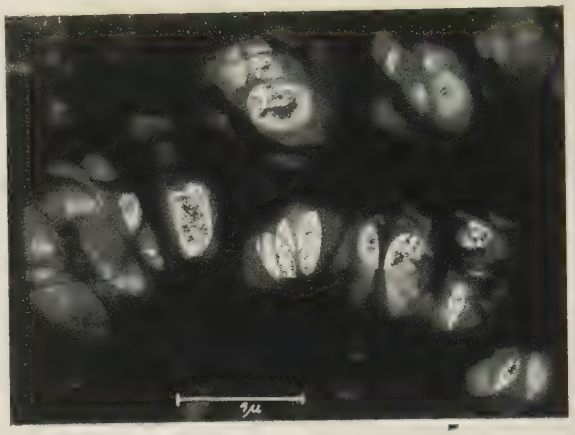


Abb. 15. Membranfilter „mittel" Mikrotomschnitt

Dies gilt insbesondere für die untere Bildseite, Partie rechts bis Mitte Bild. An dieser Stelle befindet sich eine Zusammenlagerung mehrerer Vakuolen. Die zweite Vakuole von der Bildseite rechts gerechnet ist nach oben stark aufgebrochen. Durch eine Hauptstrebe getrennt, gestatten zwei fensterartige Durchlässe den Einblick in das Innere der Vakuole. Die Abmessungen für die beiderseitigen Durchlässe bewegen sich zwischen 500 und 700 mμ. Das gut sichtbare Bodenstück dieser Vakuole besitzt eine fast vollständig erhaltene Filmwandung. Im hinteren Teil halbseitlich hat das Bodenstück einen Durchbruch mit einem Durchmesser von ca. 500 mμ. Die Dicke des nach oben gewölbten Steges beträgt ca. 50 mμ.

Rechts unten auf der Bildseite (Abb. 15) befindet sich eine Vakuole mit teilweise erhaltener Filmwandung, die flächig in die dichte nicht mehr durchstrahlbare Gerüstmasse ausläuft. Beiderseitig der breiten

Abb. 16. Bildausschnitt einer charakteristischen Partie aus Abb. 15 in starker Vergrößerung

Strebe ist der Durchblick durch das Innere der Vakuole nach unten möglich. Das dünne Filmmaterial der Blasenwandung läßt z. T. die Kontur des Bodendurchlasses auch durch die Filmwandung hindurch erkennen.

Die Durchbrüche liegen entsprechend der regellosen Anordnung des Systems in sehr verschiedenen Ebenen im Raum, und man kann an einzelnen Stellen aus ihrer Form darauf schließen, daß sie ursprünglich schalig gewölbten Flächen zugehören.

Die räumliche Tiefe des Schnittes dürfte etwa der Flächenabmessung der vorliegenden Vakuolen entsprechen, wenn man davon ausgeht, daß sie angenähert kugelige Form besitzen.

Die aufgezeigten, einzelnen Motive wiederholen sich in ihren Grundformen an anderen Bildstellen ebenso wie bei anderen Präparaten vergleichbarer Durchlässigkeitsstufen. Eine genaue Auswertung und Zuordnung der einzelnen Linien in die zugehörigen Ebenen läßt sich nur an Hand von sterischen Bildern durchführen.

In Bezug auf die Abmessungen der Gerüststruktur läßt sich über die diskutierte Aufnahme jedoch aussagen, daß für die Vakuolen-Durchmesser größere Abmessungen als 800—1000 mμ nicht gefunden werden. Die Größe der zugehörigen Durchmesser bewegt sich in den Begrenzungen von 100—700 mμ.

Die Abmessungen der Vakuolen kann man bei Membranfiltern der Stufe „mittel" im Durchschnitt mit 1 μ (10^{-4} cm) einsetzen, für die Stufe „grob" dürfte die Größe der Vakuolen 1—2 μ betragen, wobei in geringerer Anzahl größere Werte auftreten mögen. — Bei einer schematischen Anordnung der Vakuolen ergibt sich hierbei, daß sich in einer Schichtlage auf der Flächeneinheit etwa 10^8 Vakuolen anordnen lassen und bei einer Schichtdicke von 100 μ etwa 10^2 Schichtlagen in dem zur Verfügung stehenden Raum Platz finden.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß man bei der Membranstruktur von Poren — im eigentlichen Sinn von Kapillaren — nicht sprechen kann. Die Funktion der Poren muß hierbei den Durchlässen in den Vakuolenwandungen zugeschrieben werden, und die mechanische Siebwirkung ist daher abhängig von der Größe dieser Durchlässe. Die Siebwirkung, die im Filtrationsprozeß auf die Partikel einer Lösung ausgeübt wird, hängt daher von der Größenverteilung, der Anzahl der Durchlässe, sowie von der Anzahl der Schichtlagen der Vakuolen in dem betreffenden Filter ab. Die einzelnen Teilchen müssen auf dem Wege durch die Membran eine große Anzahl von Durchlässen passieren, und für die Abtrennung wird auf dem Strömungsweg eines Teilchens jeweils die Engpaßstelle maßgeblich sein. Da es sich sowohl bei der Struktur der Membran wie auch bei Lösungen sehr fein verteilter Stoffe um großzahlige Systeme handelt, dürfte die Trennwirkung letzten Endes statistischen Gesetzen gehorchen.

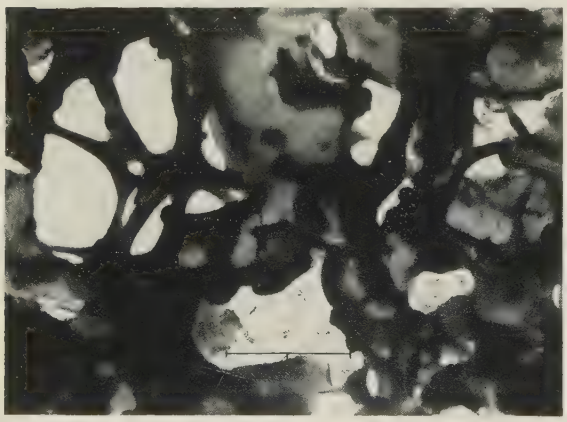
Aus der elektronen-optischen Untersuchung allein dürfte es schwierig sein, ein Bild von der Filtrationswirksamkeit der Filter zu erhalten, insbesondere, da man auf diesem Wege nur Bildwiedergaben aus der Oberfläche oder sehr dünner Schnitte aus dem Inneren der Struktur erhalten kann.

Wir sind jedoch in der Lage, an Hand der Abbildungen 17 und 18 einige Aussagen über die Trennwirkung der Membran, sowie über die Art der Abscheidung von Teilchen in der Struktur zu machen. — Die betreffenden Bilder zeigen die im Filtrationsprozeß abgeschiedenen Teilchen im Inneren der Struktur. Hierbei ist bemerkenswert, daß auch Teilchen, die im Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser klein sind, in der Struktur gefunden werden. Dieser Befund deckt sich zwar durchaus mit den Erfahrungen aus der Praxis der Ultrafiltration, man hat bisher jedoch diese Erscheinung nur sehr unzureichend deuten können.

Die Abb. 17 zeigt in der unteren Bildfläche eine größere Vakuole mit einem Durchmesser von 1 μ. In der nach oben schalig aufgebrochenen Vakuole zeigen sich zwei ausgesiebte Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von annähernd 500 mμ. Der Durchlaß im Boden des Hohlraumes beträgt ca. 400 mμ. In diesem Fall kann man davon ausgehen, daß die Teilchen rein mechanisch ausgesiebt sind. Seitlich links befinden sich noch einige kleinere Teilchen in der Größe von ca. 300 mμ. Die Struktur ist an dieser Stelle wahrscheinlich auch durch die Zerrung des Schnittes gedehnt. An den Stellen der Ablagerung der Teilchen befinden sich jedoch in der darunterliegenden Struktur einzelne Streben, deren Abstand eine Aussiebung wahrscheinlich macht. Wieweit hierbei Einflüsse des Kraftfeldes oder Adsorptionserscheinungen für die Abtrennung an dieser Stelle mit verantwortlich sind, läßt sich an Hand der Bilder nicht entscheiden.

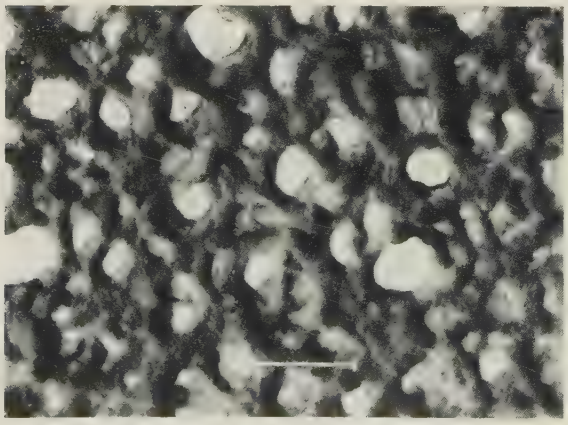
Abb. 17 und 18. Membranfilterschnitt, im Filtrationsprozeß abgeschiedene Teilchen im Inneren der Struktur

In der Abb. 18 wird ein Bildausschnitt in starker Vergrößerung (45000-fach) gezeigt. Der Ausschnitt ist aus dem Bildmaterial gewählt, um — rechts oben — eine Partie zu zeigen, in der ein Teilchen von ca. 100 mμ in der Struktur eingefangen ist. Auch in diesem Fall kann man eine echte Aussiebung annehmen. Auf dem Bildausschnitt befinden sich noch mehrere Teilchen gleicher Größe, deren Zusammenhang mit der Struktur leider nicht klar erkenntlich ist.



Dieser Befund macht deutlich, daß auch der feinere Anteil in der Durchmesserverteilung an dem Filtrationsprozeß beteiligt ist und bei der Abscheidung wirksam wird. Diese Feststellung hat insofern ein besonderes Interesse, als dieser feinere Anteil in der Struktur bisher mit physikalischen Meßmethoden nur unzureichend erfaßt werden konnte, da man in diesem Gebiet in einen Bereich der Meßunsicherheit gerät, die eine Auswertung nicht mehr zweifelsfrei erlaubt.

Zur Beurteilung der Frage, wieweit die Ergebnisse der optischen Untersuchungen die physikalischen Meßergebnisse bestätigen können oder aber doch dazu nicht in Widerspruch stehen, erscheint eine Gegenüberstellung des erhaltenen Zahlen- und Bild-Materials zweckmäßig.



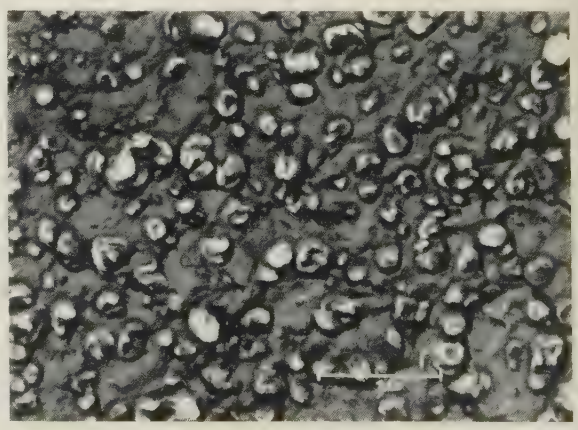


Abb. 19, 20 und 21. Oberflächen-Abdrücke der Durchlässigkeitsstufen „grob“, „mittel“ und „fein“

Die Abb. 19, 20 und 21 zeigen die Feinheit der Strukturierung für verschiedene Durchlässigkeitsstufen, und zwar der Stufen „grob", „mittel" und „fein". Die wiedergegebenen Bilder vermitteln augenscheinlich die beträchtlichen Unterschiede in der Feinheit des Aufbaues. Es ist hierzu noch zu bemerken, daß es sich um Abdrucke der Oberflächen der betreffenden Filter handelt.

Präparationstechnik für die Abb. 19, 20 und 21

Abb. 19 und 20, siehe Abb. 11.

Abb. 21 liegt ein SiO_2-Abdruck zu Grunde. Er wurde wie folgt hergestellt: Ein Filterstreifen wurde an einem Glasobjekt-Träger befestigt und unter Rotation des Objektes eine dünne Schicht von SiO_2 aufgedampft. Das Filtermaterial wurde in Methylazetat aufgelöst. Nach Waschen und Trocknen in bereits beschriebener Weise wurde das Präparat zur Untersuchung herangezogen.

Wieweit das elektronen-optische Untersuchungs-Verfahren Bilder vermittelt, die der Wirklichkeit in bezug auf Form und Größe der abgebildeten Einzelheiten entsprechen, ist in weitgehendem Maße eine Frage der Präparationstechnik. In bezug auf die Veränderlichkeit des Materials selbst unter der Einwirkung des Elektronenstrahls liegen die Verhältnisse bei den untersuchten Membranfiltern insoweit sehr günstig, als die Gerüstsubstanz, Cellulosenitrat, in ihrem Verhalten bei der elektronen-optischen Untersuchung sehr gut bekannt ist. Man kann daher davon ausgehen, daß eine Veränderung des Objektes unter dem Elektronenstrahl hier nicht in Betracht gezogen werden muß.

Die Abb. 22 und 23 zeigen die Strukturierung sehr dünner Filme aus Collodiumlösungen, in denen durch einen Wasserzusatz die Neigung zur Blasenbildung besonders begünstigt wurde. Entsprechend der üblichen Technik beim Gießen von Folien wurde die Lösung auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet und auf den Objektträger übertragen. Die Verhältnisse dürften bei diesem Vorgang ähnlich wie bei der Ausbildung der Membranstruktur liegen, mit dem Unterschied, daß es sich hierbei um eine äußerst dünne Schicht handelt.

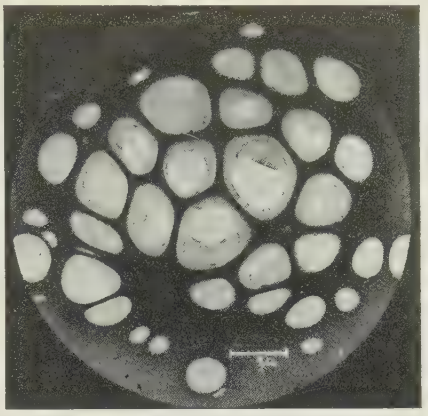


Abb. 22. Bild einer Kollodiumfolie mit verstärkter Blasenbildung

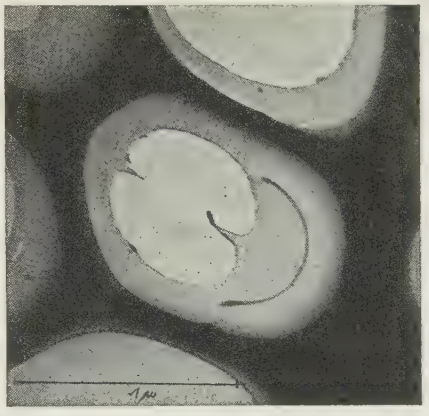


Abb. 23. Einzelpartie aus Abb. 22 in starker Vergrößerung

Die Abbildungen zeigen deutlich die Blasenbildung und alle typischen Merkmale, wie wir sie bei der Membranstruktur bereits aufgezeigt haben. Bei der Herstellung der

Durchmesserverteilung

Bezeichnung der Stufe	Mittlerer Porendurchmesser nach Haagen-Poiseuille	Verteilungsbreite der Durchmesser nach der Grenzflächenmethode	Mittelwerte	aus der elektronenoptischen Untersuchung	Mittelwert
	mμ	mμ	mμ	mμ	mμ
„Grob" Nr. 5	500	400—1000	600	250—1000	600
„Grob" Nr. 10	300	200— 500	300	80—1000	400
„Mittel" Nr. 15	200	200— 400	230	170— 800	420
„Mittel" Nr. 30	150	150— 300	200	80— 800	290
„Fein" Nr. 40	90	100— 200	150	80— 500	160

Folien entfällt in weitgehendem Maße die Möglichkeit einer Veränderung durch Präparieren, Schneiden oder Abdruckverfahren. Wir glauben daher, daß diese Bilder eine wirkungsvolle Illustration zu den zuvor gezeigten Mikrotom-Schnitten sind.

In der beigefügten Tabelle sind die auftretenden Durchmesser der Durchlässe in den Oberflächen von Membranfiltern verschiedener Durchlässigkeit wiedergegeben.

Bei dem Vergleich des Zahlenmaterials für die Durchmesserwerte nach verschiedenen Ermittlungsmethoden ist zu berücksichtigen, daß die gefundenen Werte zum Teil unter grundsätzlich verschiedenen Voraussetzungen erhalten wurden. Die Werte aus dem optischen Verfahren stammen ausschließlich aus der Ausmessung der Oberflächenstruktur. Wir haben bereits zuvor sowohl auf die Unterschiede zwischen Oberfläche und Innenstruktur hingewiesen, wie auch auf den Einfluß der Präparationstechnik, bei dem Abdruckverfahren, bei dem nur eine äußerst dünne Schicht abgebildet wird. Im Gegensatz zu den Voraussetzungen dieser Meßmethode erhält man bei der physikalischen Messung Werte, die aus dem Inneren der Struktur stammen und ihren Sitz in einer Ebene haben, die das Filter willkürlich in dem gesamten Raum durchziehen dürfte. In den genannten Gründen sehen wir die Erklärung für die Abweichung der Meßwerte aus dem optischen Verfahren nach der Seite der Maximalwerte hin.

Wenn aus der optischen Ausmessung auch kleinere Durchmesser als nach der physikalischen Methode gefunden werden, läßt sich dies aus der Meßunsicherheit in der Erfassung sehr kleiner Durchmesser bei Gegenwart von sehr großen Abmessungen ausreichend erklären.

Porenanzahl aus der elektronen-optischen Untersuchung

Bezeichnung der Stufe	Mittelwert der Durchmesser m μ	Zahl der Poren pro cm^2
„Grob" Nr. 5	600	$0{,}97 \cdot 10^8$
„Grob" Nr. 10	400	$2{,}26 \cdot 10^8$
„Mittel" Nr. 15	420	$2{,}25 \cdot 10^8$
„Mittel" Nr. 30	290	$1{,}61 \cdot 10^8$
„Fein" Nr. 40	160	$5{,}12 \cdot 10^8$

Für die Vergleichsmöglichkeit des Strukturbildes war es auch von Interesse, die Größenordnung der Porenanzahl aus der optischen Untersuchung zu erfassen. Beistehende Tabelle gibt die Zahlenwerte für Membranfilter verschiedener Stufen wieder.

Da auch die Zahlenwerte für die Porenanzahl aus der Auswertung der Oberflächenbilder stammen, gilt für sie die gleiche Einschränkung, die von uns für die Beurteilung der Durchmesserwerte gemacht wurde. Die Porenanzahl wird in der Oberfläche im allgemeinen kleiner gefunden als nach dem physikalischen Verfahren. — Dies war an sich auch auf Grund der abweichenden Verhältnisse, die gerade in der Ausbildung der Oberflächenstruktur vorliegen, auch zu erwarten. So möchten wir diesen Werten nur einen orientierenden Charakter zuschreiben und uns auf die Feststellung der Übereinstimmung in der Größenordnung (10^8) beschränken.

Wenn man berücksichtigt, daß die ursprünglichen Bauelemente Vakuolen mit einem Durchmesser von ca. 1 μ sind, ergibt sich daraus für die Anzahl der Vakuolen bei schematischer Anordnung ein Wert in der Größenordnung von 10^8. Auch wenn man nur grobe Strukturen betrachtet, in denen die ursprüngliche Wandung stark aufgebrochen ist, kommt man notwendigerweise für die Anzahl der „Poren" zu Zahlen von $10-20 \cdot 10^8$, was auch mit den gefundenen physikalischen Meßwerten übereinstimmt. Bei feinerer Strukturierung muß man in entsprechender Weise mit erheblich größeren Zahlenwerten rechnen.

Bei der Beurteilung der wiedergegebenen Werte aus der Ausmessung der Oberflächen sind wir uns nicht im Unklaren darüber, daß die gefundenen Durchmesser aus den außerordentlich dünnen Oberflächenabdrucken ohne räumliche Tiefe nicht ohne Vorbehalte zur Kennzeichnung des gesamten Systems herangezogen werden dürfen. Wenn z. B. für die Stufe „mittel" maximale Durchmesserwerte bis zu 1000 mμ gefunden wurden, so entspricht dies bereits den Durchmessern der vorhandenen Vakuolen. Ein Blick in die Innenstruktur zeigt aber, daß selbst dort, wo einzelne Vakuolen nahezu vollständig aufgebrochen sind, die darunterliegende Schicht eine starke Unterteilung der Öffnung bewirkt. Unter Heranziehung der Werte, die sich für die Dimensionierung der Innenstruktur ergeben, — und wie sie zum Teil an den vorliegenden Abbildungen diskutiert wurden — erhält man erheblich geringere Werte für die Durchmesserverteilung nach der maxi-

malen Seite hin. — Diese Werte ergeben dann zugleich eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit den physikalischen Meßwerten.

Da eines der wesentlichsten Anwendungsgebiete der Membranfilter in der bakteriologischen und mikrobiologischen Untersuchung besteht, war es wünschenswert, durch einen Vergleich mit der Bakterienfiltration die bisher ermittelten Porengrößen mit den praktischen Gegebenheiten in Beziehung zu setzen. Bei diesen Untersuchungen hat sich im großen ganzen eine sinngemäße Übereinstimmung zwischen Bakteriengröße und max. Porenwerten ergeben, wenn man voraussetzt, daß die vergröberten Stellen im Gefüge die Durchlaßwege für die Bakterien sind.

Die Versuche wurden zunächst mit einer gemischten Kultur von Coli-, Prodigiosus-Bakterien (Stäbchen) und Kokken (kugelförmig) durchgeführt. Hierbei wurde gefunden, daß Colibakterien von einem MF Nr. 10 mit einer max. Porenweite von ca. 500 mμ (n. d. Grenzflächen-Methode) quantitativ zurückgehalten wurden. Der Stäbchendurchmesser, also die Stirnseite der Bakterien, zeigte im Mikroskop eine Abmessung von ca. 500—600 mμ. Vom Standpunkt der Porenmessung aus gesehen, war hier ein stäbchenfreies Filtrat auch zu erwarten. Demgegenüber zeigen MF vom Typ Coli-Filter mit einer max. Porenweite von ca. 900 mμ, zumindesten bei hohen Keimkonzentrationen, noch eine gewisse Durchlässigkeit (13).

Die zu den Versuchen verwendeten Kokken hatten einen Durchmesser v. ca. 350 mμ (aber wie angenommen wird, kleiner als 400 mμ). Hierbei hat sich ergeben, daß mittel-durchlässige Filter der Gruppe A mit einer Porengröße von 400—430 mμ für solche Kokken ziemlich durchlässig waren. Versuche mit Filtern der Gruppe B ergaben zunächst kein ganz eindeutiges Bild.

Zur Überprüfung wurde bei den folgenden Versuchen mit einer reinen Kokkenkultur gearbeitet. Die Keimkonzentration der zur Filtration verwendeten Aufschwemmung lag relativ hoch. Zur Bestimmung der Teilchengröße wurden Abstriche mikroskopisch untersucht und die Durchmesser der Kokken ausgemessen. Es wurden hierbei vorwiegend Keime mittlerer Größe ca. 400 mμ gefunden, daneben jedoch sehr kleine Durchmesser.

Die Sicherheit solcher Größenausmessungen von Bakterien unter dem Mikroskop bei einer tausendfachen Vergrößerung muß allerdings mit einiger Vorsicht beurteilt werden. Differenzen in den Durchmessern von ca. 100 mμ liegen durchaus bereits im Gebiet der Schätzung.

Für die bakt. Prüfung wurden drei Filter der Gruppe A (15—20″) zwei Filter der Gruppe B (25—35″) und ein Filter Nr. 40 verwendet. Die entsprechenden Porenwerte sind in den Filtrations-Ergebnissen in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	Bez.	Max. Poren-⌀	Filtr.-Ergebnis
Gruppe A	Nr. 15	408 mμ	Trübung nach 24 Std.
	Nr. 15	428 mμ	Trübung nach 4 Tagen
	Nr. 20	430 mμ	Trübung nach 36 Std.
Gruppe B	Nr. 25	300 mμ	Steriles Filtrat
	Nr. 30	250 mμ	Trübung nach 1 Tag
	Nr. 40	265 mμ	Steriles Filtrat

Es ist daraus ersichtlich, daß alle drei Filter der Gruppe A gegenüber Kokken kein steriles Filtrat ergaben. Die Gruppe B ergab je ein Sterilfiltrat und ein getrübtes Filtrat. Das Filter Nr. 40 ergab keine Trübung. — Die Abstriche der Filtrate von MF Nr. 15 und Nr. 20 zeigten unter dem Mikroskop reine Kokkenkulturen. Es wurden auffallend große Kokkendurchmesser bis ca. 1 μ (kurz vor der Teilung) beobachtet, daneben mittlere und kleinste Durchmesser, geschätzt ca. 200 mμ.

Dieser Befund macht verständlich, daß Filter der Gruppe B mit einem max. Porendurchmesser von 250 mμ getrübte Filtrate ergeben können.

Vom Standpunkt der Porenbestimmung aus gesehen ist die Sterilfiltration in erster Linie eine Frage der Teilchengröße (wobei zunächst von dem Einfluß anderer Faktoren abgesehen werden soll). Da auch bei den Bakterienabmessungen eine Dispersion der Teilchengröße vorliegt, wird das Filtrationsergebnis jeweils durch das Verhältnis der kleinsten Teilchen der Aufschwemmung zu der max. Porengröße bestimmt. Die Erfassung des vorliegenden Verhältnisses wird dadurch erschwert, daß die Teilchengrößen in der Bakteriologie keine konstanten Werte besitzen, sondern ihre Größe sich in der Zeit ändert.

Ein weiterer Weg, die Porenweiten einzugrenzen, führt über die Bestimmung der

Teilchengröße von Partikeln kolloider Größenordnung im Filtrat. Aus der Praxis der Filtration liegt hier eine Reihe von Einzelerscheinungen und Beobachtungen vor, die sich zunächst einer einheitlichen Betrachtung zu entziehen scheinen. Versuche in dieser Richtung — die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen angestellt wurden — mit Hilfe von Gold- und Platinsol bei gleichzeitiger el.-opt. Überprüfung der Teilchengröße im Filtrat zu charakterisieren, haben zunächst keine eindeutigen Ergebnisse gebracht. Sie lassen jedoch vermuten, daß die aussiebende Wirkung bei der Filtration durch Membranen sich auch auf, gegenüber der Porenweite, relativ kleine Teilchen erstreckt. In manchen Fällen, z. B. bei der Filtration von Kohleteilchen, wird praktisch die Gesamtmenge der Teilchen, unabhängig von ihrer Teilchengröße, bereits auf der Filterfläche zurückgehalten. Hydratisierte Teilchen scheinen demgegenüber in stärkerem Maße die Neigung zu haben, in das Innere der Membran einzutreten und diese zu passieren. Diese Probleme sind an sich aus der Praxis der Ultrafiltration seit langem bekannt. Es sei hierbei auf die ausgezeichnete Monographie von P. Grabar (14) „Ultrafiltration fractionée . .“ verwiesen, in der an Hand eines umfangreichen Untersuchungsmaterials auf dem Gebiet der Biokolloide zu den angeschnittenen Fragen Stellung genommen wird.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist darin zu vermuten, daß die Trennwirkung bzw. die Teildurchlässigkeit einer Membran keineswegs allein von der Porenweite oder der Verteilung der Porendurchmesser abhängig ist, sondern, daß die spezifischen Eigenschaften der zu filtrierenden Lösung in ganz entscheidender Weise mit an diesem Vorgang beteiligt sind. Man kann hierbei annehmen, daß eine Wechselwirkung zwischen den Oberflächenkräften der inneren Oberfläche der Membran, derjenigen der abzutrennenden Partikel und dem kolloidchemischen Medium der Filtrationsflüssigkeit vorhanden ist. Die Klärung eines Problems, in dem so verschiedene Faktoren wirksam sind, setzt sehr eingehende Untersuchungen voraus, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit wesentlich übersteigen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung wird das Hohlraumsystem von Membranfiltern in bezug auf Struktureigenart und Porenabmessung unter Heranziehung sehr verschiedener Untersuchungsverfahren näher gekennzeichnet.

Auf die elektronen-optische Untersuchung gestützt wird eine Beschreibung des Membrangefüges als Vakuolenstruktur mit durchbrochenen Wandungen gegeben, wobei den Wanddurchlässen die Funktion der „Poren“ zugeschrieben wird.

Die Ergebnisse gestatten eine zahlenmäßige Auswertung in bezug auf die Dimensionierung des vorliegenden Systems nach Größe und statistischer Verteilung der in Erscheinung tretenden Durchmesser.

Das Prinzip des Abscheidungsmechanismus wird an Hand von Bildwiedergaben von im Filtrationsprozeß abgeschiedenen Teilchen in der Struktur aufgezeigt.

Die Durchmesserverteilung aus der optischen Untersuchung wird mit den Ergebnissen physikalischer Meßmethoden — wie mittlerem Porendurchmesser und Porenverteilung nach der Grenzflächenspannungs-Methode — für die einzelnen Durchlässigkeitsstufen der Membranfilter in Vergleich gesetzt.

Da die erhaltenen Untersuchungsergebnisse untereinander in einem sinngemäßen Zusammenhang stehen und keine wesentlichen Widersprüche aufzeigen, wird die wiedergegebene Beschreibung der Hohlraumsysteme als reales Bild angesehen.

Literatur

1) Heide, R. v. d., Chem. Z. **1953**, H. 6—7.
2) Wirth, J. K., Kolloid-Z. **113**, 147 (1952).
3) Helmcke, J. G., Optik, **10**, 147 (1953).
4) Jander-Zakowski, Membranfilter (Leipzig 1929).
5) Bjerrum und Manegold, Kolloid-Z. **42**, 97 (1927) und Koll. Z. **43**, 5 (1927).; Manegold und Viets, Kolloid-Z. **56**, 7 (1931).
6) Bechold, Z. Physikal. Chemie **64**, 339 (1908).
7) Erbe, F., Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).
8) Grabar, P. und Nikitine, J. Chim. Phys. 33, 50 (1936).
9) Manegold, Koll. Z. **63**, 139 (1939).
10) Pietsch, Helmut, Diss. Hannover 1949.
11) Helmcke, J. G., Zbl. Bakt. **159**, 308 (1953).
12) Goetz, A., Am. J. Publ. Health, **43**, 151 (1953).
13) Kruse, H., G.W.F. **93**, 24 (1952).
14) Grabar, P., L'ultrafiltration fractionnée, (Actualitées scientifiques et industrielles (Paris 1943).

Besonderen Dank schulden wir Herrn Professor Dr. W. Flaig-Braunschweig, der uns das Elektronen-Mikroskop für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat und unserer Arbeit großes Interesse entgegenbrachte, sowie Herrn Professor Dr. K. F. Bonhoeffer-Göttingen, und der Max-Planck-Gesellschaft, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat. Die Verfasser

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Neue Erkenntnisse über den Aufbau von Membranfiltern

Von J.-G. Helmcke

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 24. November 1953)

Viele elektronenmikroskopische Serienaufnahmen von Membranfiltern*) haben in letzter Zeit zu neuen Ergebnissen über ihren Aufbau geführt. Sie zeigen zwar keinen grundsätzlichen Unterschied zu den bisher veröffentlichten Beobachtungen, aber doch eine so wesentliche Vertiefung der Erkenntnisse, daß eine weitere Darstellung gerechtfertigt erscheint.

Wie bei den früheren Versuchen (Helmcke, 1952 und 1953) wurde auch jetzt wieder das Kohlehülleverfahren angewendet. Eine Ergänzung erfuhren unsere Präparationen durch Direktuntersuchungen der Filtersubstanz, die entweder durch Zerzupfen oder durch Dünnschnitte gewonnen wurden. Diese Direktuntersuchungen konnten mit denen von Henneberg und Haagen in Übereinstimmung gebracht werden. Zu der vorliegenden Veröffentlichung wurden nur Filter des Typs Coli verwendet.

Oberfläche

Die Form der Filteroberfläche weicht so sehr von der des Innenbaues ab, daß es erforderlich ist, sie gesondert zu behandeln. Sie ist am besten aus der Fertigung zu verstehen.

Im letzten Arbeitsgang wird die zähflüssige Filtermasse auf sorgfältig gereinigte Glasscheiben in dünner Schicht ausgegossen, die dann durch Verdunsten der flüchtigen Phase an der Luft erstarrt. Zunächst bildet sich hierbei als Grenzschicht zwischen der flüssigen Filtermasse und der Luft eine Oberflächenhaut, die ihre Gestalt auch nach abgeschlossenem Trocknungsprozeß im wesentlichen behält. Ähnliche Verhältnisse kann man auch bei warmem, flüssigem Wachs beobachten, über das man kühlere Luft bläst. Es bildet sich dann für einen Augenblick eine erstarrende Wachsschicht, während sich unter ihr das noch flüssige Wachs befindet.

Am fertig ausgebildeten Filter konnte die oberflächliche Schicht mit dem Kohlehülleverfahren, sowie durch Schrägbedampfung elektronenmikroskopisch dargestellt werden (Abb. 1). Die Schicht ist weder völlig in sich geschlossen noch glatt. Auf den Stereoaufnahmen sind vielmehr Erhebungen und Vertiefungen in unregelmäßiger Verteilung zu erkennen, die wohl dadurch erklärt werden können, daß beim Austrocknungsprozeß von der Oberfläche her Einsenkungen gegen das Innere des Filters vordringen. Außerdem wird die Oberflächenschicht von vielen Poren unterbrochen.

Es liegt natürlich die Vermutung nahe, daß die Größen dieser Poren mit den Durchmessern der ursprünglichen Blasen übereinstimmen, die sich während des Herstellungsganges unter der Oberfläche sammelten. Hierfür lassen sich genügend Beispiele aus unserer makroskopischen Erfahrungswelt als Modelle anführen, bei denen kleinere bis größere Blasen aus dem Inneren der Flüssigkeit an die erstarrende Oberflächenhaut emporsteigen, diese vorwölben und platzen lassen, so daß schließlich der nun sichtbare Ringwall dem größten Durch-

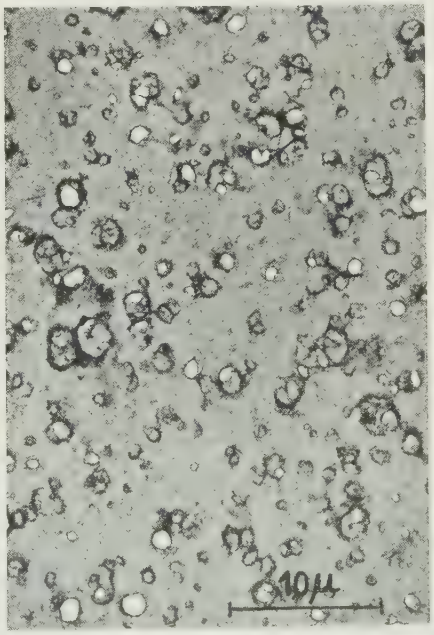


Abb. 1. Colifilter Nr. 44. Oberfläche, Kohlehülle, elektronenmikroskopisch 2000 : 1

*) Membranfiltergesellschaft (Sartorius-Werke) Göttingen.

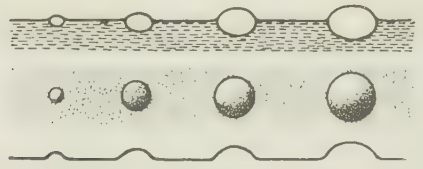


Abb. 2. Blasen unterschiedlicher Größe wölben trotz gleicher Höhenlage die Oberflächenschicht verschieden stark empor. Schema. I. Blick von der Seite und II. von oben auf die Filtermasse, III. Schnitt durch die Kohlehülle nach Auslösen der Filtermasse

messer des Hohlraumes entspricht (Abb. 2). Der Grad, um den die Blase die Oberflächenhaut emporzudrücken vermag, ist jedoch von dem Kräfteverhältnis abhängig, das zwischen der Stabilität und Struktur der Oberflächenhaut, der Viskosität des Dispersionsmittels (Dispergens), sowie dem spezifischen Gewicht der dispersen Phase (Dispersum) und wahrscheinlich noch anderen Faktoren besteht (Weglänge, Zeit, Lage zu anderen Blasen usw.). Daher ist es durchaus möglich, daß die eingeschlossenen Blasen entweder unter der Oberfläche eingefangen bleiben oder sich auch selbst bei gleichen Durchmessern unterschiedlich weit über sie erheben können (Abb. 3). Das plastische Bild von elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen läßt die hieraus sich ergebenden Entstehungsmöglichkeiten

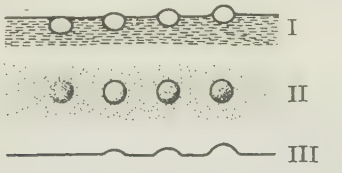


Abb. 3. Blasen gleicher Größe wölben bei unterschiedlicher Höhenlage die Oberflächenschicht verschieden stark empor. Schema. I. Blick von der Seite und II. von oben auf die Filtermasse, III. Schnitt durch die Kohlehülle nach Auslösen der Filtermasse

verschieden weiter Porenöffnungen erkennen, selbst wenn man gleiche Blasengrößen annimmt (Abb. 4).

Da die Filtermasse aus Kettenmolekülen besteht, ist der Zusammenhang der Oberflächenschicht beträchtlich groß und bietet den empordrängenden Blasen einen erheblichen Widerstand. Es genügt daher dem Blaseninhalt häufig schon eine verhältnismäßig kleine Öffnung, um entweichen zu können (Abb. 4a). Diese im Verhältnis zum Blasenlumen nur sehr kleine „Pore", die sich hierbei in der Oberflächenschicht bildet, entspricht jenen „Durchlässen", wie sie K.-H. Maier und Beutelspacher (in diesem Heft, S. 13) definieren und wie ich sie bei der Darstellung der Innenstruktur (S. 36) ebenfalls beschreibe. Selbstverständlich lassen sich auch andere „Poren" eindeutig ermitteln, deren Öffnung dem ursprünglichen Blasendurchmesser gleich ist (Abb. 4b—d). Hierbei kann die „Pore" gegen das Innere des Filters sowohl geöffnet (Abb. 4c—e) als auch geschlossen sein (Abb. 4b). Ausschlaggebend ist hierfür die Lagebeziehung der Blase zu der benachbarten. Wurde die oberflächennahe Blase von einer größeren oder mindestens gleichgroßen unterlagert (Abb. 4c), dann besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die trennende Wand zwischen beiden platzt und in ganzer Ausdehnung aufreißt. In diesem Falle stimmt die Porenweite mit dem Durchmesser der ursprünglichen Blase überein. Maier (S. 19) bezeichnet sie auch als „Vakuole". Häufig sind aber auch noch Spuren davon zu erkennen, daß die oberflächennahen Blasen von einer, zwei (Abb. 4d) oder mehreren kleineren Blasen berührt wurden. Platzen nun die Trennwände, dann bleibt im Endzustand zwar noch der Ringwall der oberflächen-

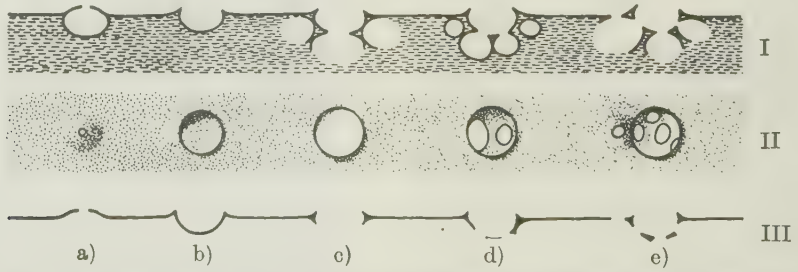


Abb. 4. Eine Blase von einer bestimmten Größe und einer bestimmten Höhenlage kann je nach ihrer Lagebeziehung zu benachbarten Blasen unterschiedliche Strukturbilder in der Oberflächenschicht hervorrufen. Schema. I. Blick von der Seite und II. von oben auf die Filtermasse, III. Schnitt durch die Kohlehülle nach Auslösen der Filtermasse. — a) Die Blase öffnet sich mit nur einer kleinen Pore; b) sie platzt oberflächlich ganz auf, so daß die untere Blasenwand zu sehen ist; c) die Blase wird von einer mindestens gleichgroßen unterlagert, zwischen denen die Trennwand reißt; d und e) sie wird von mehreren kleineren Blasen unterlagert, so daß mehrere Verbindungsporen (Durchlässe) entstehen

nahen Blasen zu erkennen, aber seine Öffnung wird durch eine Leiste unterteilt, die durch die kleineren Blasen der tieferen Schicht bestimmt wurde. Zwischen diesen wenigen charakteristischen Beispielen gibt es unübersehbar viele Fälle (z. B. Abb. 4e), bei denen die Weite der ursprünglichen Blasendurchmesser kaum noch rekonstruiert werden kann. Bei diesen letzten Fällen sind die sichtbaren und wirksamen Öffnungen definitionsgemäß nur noch den Durchlässen der Wände (im Sinne Maiers) zuzuordnen. — Die Fülle der hier angedeuteten Möglichkeiten zeigt nur einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Größe der Poren in der Oberfläche mit dem Durchmesser der ursprünglichen Blasen übereinstimmt.

Die stark schematisierte Rekonstruktionszeichnung (Abb. 5) soll einen räumlichen Eindruck von der Ausbildung der Oberflächenhaut mit der anhaftenden Innenstruktur des Filters vermitteln.

Da bei den Kohlehülle- und Metallschichten nur die äußerste Oberflächenschicht abgebildet wird, besteht die berechtigte Vermutung, daß alle Poren der Oberfläche, die in der Aufnahme (Abb. 1) als helle Stellen erscheinen, auch bei der Filtration wirksam sind.

Ausmessungen der Oberfläche

Von vier Filtern unterschiedlicher Fertigung wurden zur Ausmessung des Porensystems der Filteroberfläche Präparate mit

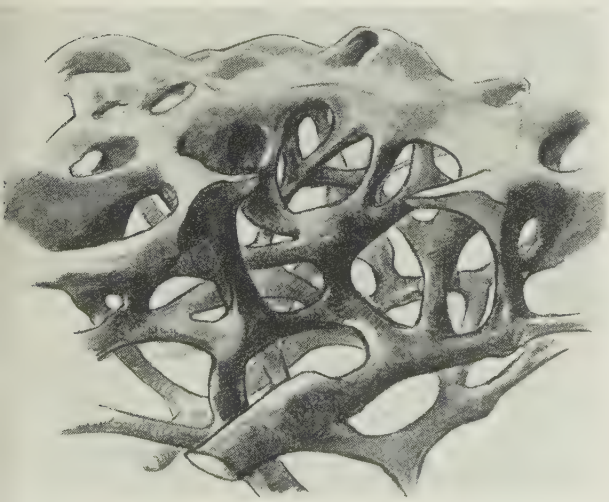


Abb. 5. Colifilter. Rekonstruktionszeichnung einer Oberfläche mit Übergang zur Innenstruktur (deren Leisten und Zwickel etwas zu dick dargestellt sind). Etwa 30000 : 1 (Kurt Bogen)

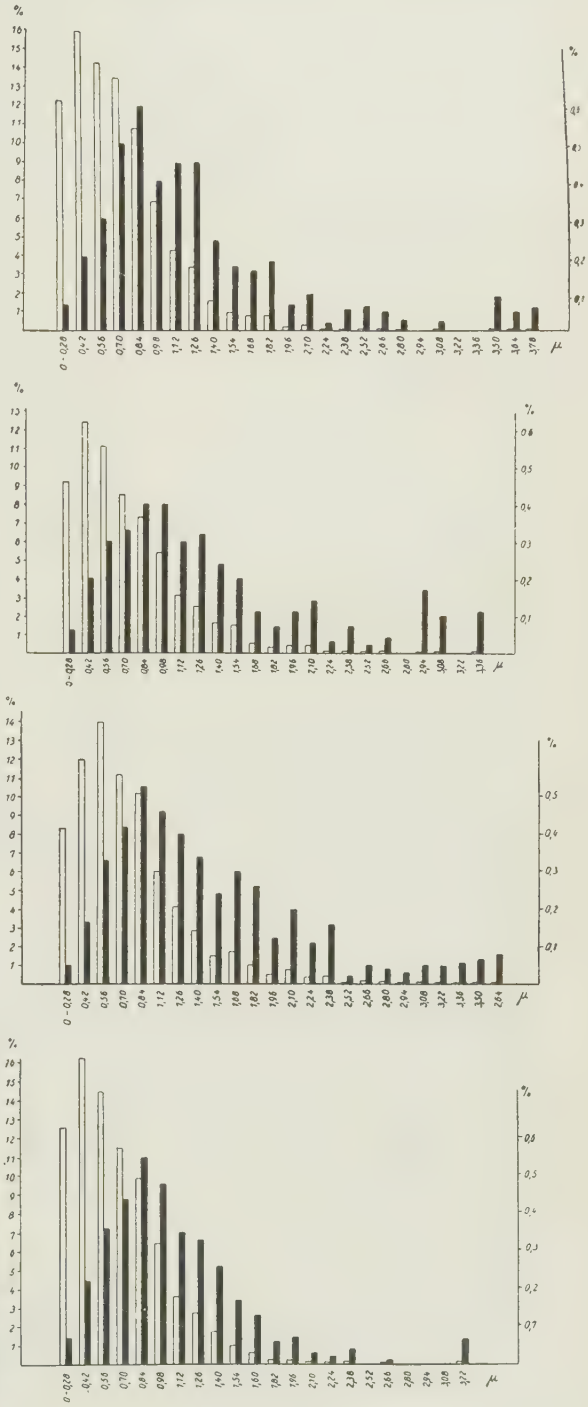


Abb. 6, a—d. Colifilter. Oberfläche. — Verhältnis de Porenzahl zur ausgemessenen Filterfläche (helle Felder, linke Ordinate) und Verhältnis der Porenfläche zur ausgemessenen Filterfläche (dunkle Felder, rechte Ordinate), entsprechend Tabelle 1. Auf der Abszisse sind die Porendurchmesser nach Größenklassen geordnet. —

a) Filter Nr. 43 a—b (Bildplan Nr. 1460—1465/53)
b) Filter Nr. 41 a (Bildplan Nr. 1481—1485/53)
c) Filter Nr. 44 (Bildplan Nr. 1429—1435/53)
d) Filter Nr. 46 (Bildplan Nr. 1492—1498/53)

Tabelle 1

Größenklassen bis zum Porendurchmesser von	Querschnittsfläche der einzelnen Pore in μ^2	Colifilter Nr. 43 a-b, Oberseite Vermessene Filterfläche: 21 690 μ^2 Aufnahme 1460—1465/53 Vergrößerung 1000 : 1						Colifilter Nr. 41 a, Oberseite Vermessene Filterfläche: 26 210 μ^2 Aufnahme 1481—1485/53 Vergrößerung 1000 : 1					
		Zahl der Poren	Summe der Poren einer Klasse / Summe der Poren aller Klassen	Zahl der Poren / vermessene Filterfläche	Querschnitt der Poren in μ^2	Summe der einzelnen Querschnitte einer Klasse / Summe der Querschnitte aller Klassen	Querschnitt der Poren / vermessene Filterfläche	Zahl der Poren	Summe der Poren einer Klasse / Summe der Poren aller Klassen	Zahl der Poren / vermessene Filterfläche	Querschnitt der Poren in μ^2	Summe der einzelnen Querschnitte einer Klasse / Summe der Querschnitte aller Klassen	Querschnitt der Poren / vermessene Filterfläche
0,28 μ	0,061	267	14,1	12,3	16,287	1,7	0,07	240	14,4	9,2	14,640	1,7	0,06
42	0,138	348	19,1	16,0	48,024	5,0	0,2	323	19,4	12,4	44,574	5,1	0,2
56	0,246	310	18,3	14,3	76,260	7,9	0,3	289	17,3	11,1	71,094	8,1	0,3
70	0,385	292	15,0	13,5	112,420	11,7	0,5	225	13,5	8,6	86,625	9,8	0,33
84	0,554	235	12,3	10,8	130,190	13,6	0,6	190	11,4	7,3	105,260	12,1	0,4
98	0,754	149	7,5	6,9	85,526	8,9	0,4	140	8,5	5,4	105,560	12,3	0,4
1,12	0,985	93	4,7	4,3	91,605	9,5	0,45	80	4,1	3,1	78,800	8,8	0,3
1,26	1,246	74	3,6	3,4	92,204	9,5	0,45	64	3,9	2,5	79,744	8,9	0,32
1,40	1,539	34	1,5	1,6	52,326	5,4	0,24	41	2,6	1,6	63,099	7,2	0,24
1,54	1,812	21	1,0	1,0	38,052	3,9	0,17	30	1,8	1,5	54,360	6,2	0,2
1,68	2,216	17	0,9	0,8	37,672	3,9	0,16	13	0,8	0,5	28,808	3,4	0,11
1,82	2,600	16	0,8	0,8	41,600	4,3	0,19	7	0,4	0,3	18,200	2,1	0,07
1,96	3,016	5	0,2	0,2	15,080	1,6	0,07	10	0,6	0,4	30,160	3,4	0,11
2,10	3,462	6	0,3	0,3	20,772	2,2	0,1	11	0,6	0,42	38,082	4,4	0,14
2,24	3,935	2	0,1	0,1	7,870	0,8	0,025	2	0,12	0,1	7,870	0,9	0,03
2,38	4,322	3	0,1	0,1	12,966	1,4	0,06	4	0,34	0,2	17,288	1,9	0,07
2,52	4,981	3	0,1	0,1	14,955	1,6	0,07	1	0,06	0,05	4,985	0,6	0,02
2,66	5,554	2	0,1	0,1	11,108	1,2	0,05	2	0,12	0,1	11,108	1,3	0,04
2,80	6,154	1	0,05	0,05	6,154	0,6	0,02	0					
2,94	6,785	0						1	0,06	0,05	6,705	0,8	0,03
3,08	7,447	1	0,05	0,05	7,447	0,7	0,025	1	0,06	0,05	7,447	0,9	0,03
3,22	8,139	0						0					
3,36	8,862	0						1	0,06	0,05	8,862	1,0	0,03
3,50	9,616	2	0,1	0,1	19,232	2,0	0,09	0					
3,78	11,216	1	0,05	0,05	11,216	1,2	0,05	0					
4,06	12,939	1	0,05	0,05	12,940	1,4	0,06	0					
		1883	≈100%	86,9%	952,906	≈100%	4,35%	1675	≈100%	65,4%	883,271	≈100%	3,73%
		≈ 8,4 · 10^6 Poren/cm²						≈6,4 · 10^6 Poren/cm²					

dem Kohlehülleverfahren hergestellt und im Elektronenmikroskop Stereobildpläne aufgenommen. Aus der Porenanzahl innerhalb einer jeden Größenklasse konnte der Anteil der wirksamen Porenweite im Verhältnis zur ausgemessenen Filterfläche errechnet werden (Tabelle 1 und Abb. 6a—d und 7). Hierbei zeigt es sich, daß zwar die Zahl der engsten Poren von etwa 0,4 μ Durchmesser größer ist als die der weiten, daß jedoch das Maximum der wirksamen Durchlässe nicht bei diesen kleinsten, sondern bei den etwas größeren Poren von etwa 0,9 μ Durchmesser liegt.

Ein Vergleich der vier ausgemessenen Filteroberflächen läßt eine sehr befriedi-

Colifilter Nr. 43 a -b, 41 a, 44, 46. Oberfläche Zahl und Querschnitte der Poren, sowie Verhältnis der Porenzahlen und Porenquerschnitte zur Filterfläche innerhalb einzelner Größenklassen, entsprechend Abb. 6 a — d

Colifilter Nr. 44, Oberseite. Vermessene Filterfläche: 26 210 μ^2 Aufnahme 1429—1435/53 Vergrößerung 1000 : 1						Colifilter Nr. 46, Oberseite Vermessene Filterfläche: 26 810 μ^2 Aufnahme 1492—1498/53 Vergrößerung 1000 : 1					
Zahl der Poren	Summe der Poren einer Klasse / Summe der Poren aller Klassen	Zahl der Poren / vermessene Filterfläche	Querschnitt der Poren in μ^2	Summe der einzelnen Querschnitte einer Klasse / Summe der Querschnitte aller Klassen	Querschnitt der Poren / vermessene Filterfläche	Zahl der Poren	Summe der Poren einer Klasse / Summe der Poren aller Klassen	Zahl der Poren / vermessene Filterfläche	Querschnitt der Poren in μ^2	Summe der einzelnen Querschnitte einer Klasse / Summe der Querschnitte aller Klassen	Querschnitt der Poren / vermessene Filterfläche
218	13,8	8,3	13,298	1,2	0,05	336	15,3	12,6	20,496	2,1	0,07
310	15,6	12,0	42,780	3,6	0,16	437	21,0	16,3	60,306	6,3	0,22
360	18,2	14,0	88,560	7,5	0,33	389	17,6	14,5	95,694	9,7	0,36
292	14,7	11,2	112,420	9,8	0,42	308	14,0	11,5	118,580	11,8	0,44
266	12,3	10,2	147,364	12,6	0,56	266	12,0	9,9	147,364	14,7	0,55
163	8,1	6,0	122,739	10,4	0,46	171	7,6	6,4	128,994	12,8	0,48
107	5,1	4,1	105,395	9,4	0,40	96	4,15	3,6	94,560	9,4	0,35
73	3,3	2,8	90,958	7,7	0,34	71	3,1	2,7	88,466	8,7	0,33
40	2,0	1,5	61,520	5,2	0,24	46	2,5	1,7	70,794	7,2	0,26
44	2,2	1,7	79,728	6,7	0,30	27	1,2	1,0	47,524	4,6	0,17
29	1,3	1,0	64,264	5,4	0,26	16	0,7	0,6	35,456	3,6	0,13
13	0,7	0,5	33,800	2,9	0,12	6	0,2	0,22	15,660	1,6	0,06
18	0,8	0,7	54,288	4,6	0,20	6	0,2	0,22	18,096	1,8	0,07
9	0,5	0,3	31,158	2,7	0,11	3	0,1	0,11	10,386	1,0	0,03
11	0,6	0,42	43,285	3,6	0,16	2	0,1	0,08	7,870	0,9	0,02
1	0,05	0,05	4,322	0,3	0,02	3	0,1	0,11	12,960	1,4	0,04
3	0,2	0,14	14,955	1,2	0,05	0					
2	0,1	0,1	11,108	0,9	0,04	1	0,05	0,04	5,554	0,7	0,01
1	0,05	0,05	6,154	0,5	0,03	0					
2	0,1	0,1	13,570	1,1	0,05	0					
1	0,05	0,05	7,447	0,6	0,03	0					
1	0,05	0,05	8,139	0,6	0,04	2	0,1	0,08	16,278	1,7	0,065
1	0,05	0,05	8,862	0,7	0,04	0					
1	0,05	0,05	9,616	0,8	0,04	0					
0						0					
0						0					
1966	≈ 100%	75,36%	1175,730	≈ 100%	4,45%	2186	≈ 100%	84,66%	995,038	≈ 100%	3,655%
≈ 7,5 · 10^6 Poren/cm²						≈ 8,1 · 10^6 Poren/cm²					

gende Übereinstimmung erkennen, obwohl die untersuchten Filter nicht aus demselben Herstellungsgang stammten. Die Tabelle 1, sowie die graphische Darstellung der Verhältniszahlen (Abb. 6a—d und 7) lehren, 1. daß die Porendurchmesser in allen Filteroberflächen etwa dieselben Maximalwerte (3,2 bis 3,5; gelegentlich auch 4,1 μ) erreichen, 2. daß die Poren der einzelnen Größenklassen in allen untersuchten Filtern in nahezu gleicher Häufigkeit vertreten sind, 3. daß das Verhältnis der Summe aller Porenquerschnitte innerhalb der einzelnen Größenklassen zur ausgemessenen Filteroberfläche etwa konstant ist, 4. daß das Verhältnis der gesamten Porenfläche

zur Filteroberfläche ebenfalls etwa konstant ist (3,7 bis 4,5 %) und 5. daß die Zahl der Poren innerhalb von 1 cm² Filteroberfläche etwa konstant ist (6,4 · 10^{-6} bis 8,4 · 10^{-6}).

Wirksame Durchlässigkeit der Oberfläche

Bei der Oberfläche der Colifilter fällt die hauptsächliche Filtrationsleistung in die Porenklassen von 0,3 bis 0,9 μ Durchmesser (Abb. 7). Damit ist aber noch nicht gesagt, daß größere Teilchen die Oberfläche nicht passieren können. Vielmehr werden durch die wenigen großen Poren noch Partikel ins Innere des Filters gedrückt, deren Durchmesser etwa 3 μ (bis 4 μ) erreicht. Es ist natürlich unwahrscheinlich, daß bei der Seltenheit der großen Poren ausgerechnet an diesen Stellen größere Objekte in spürbarer Menge das ganze Filter durchdringen,

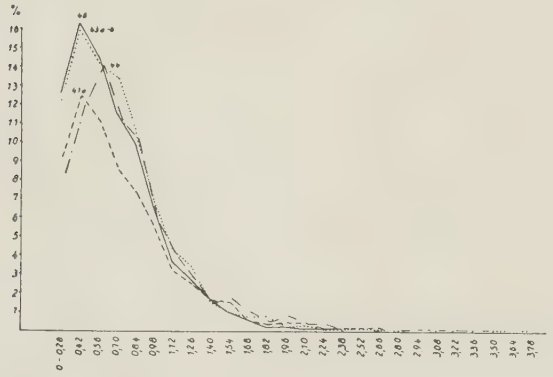


Abb. 7. Colifilter. Oberfläche. — Verhältnis der Porenfläche zur ausgemessenen Filterfläche von vier Filtern unterschiedlicher Herstellung. Auf der Abszisse sind die Porendurchmesser nach Größenklassen geordnet

zumal zu erwarten ist, daß die Innenstruktur auch unterhalb dieser weiten Durchlässe in gleicher Weise ausgebildet ist, wie sie bisher innerhalb des Filters festgestellt werden konnte (vgl. S. 39). Sollten daher gröbere Teilchen durch diese weitlumigen Poren gelangen, dann werden sie sicherlich auf ihrem Wege durch das Filter zurückgehalten. Das bedeutet, daß die extrem großen Öffnungen der Oberfläche bei der Filtration kaum wirksam sein können; denn das Filter läßt nur Teilchen bis zu derjenigen Größe durchtreten, die der engsten Stelle des jeweiligen Strömungsweges entsprechen, und diese ist bestimmt wesentlich kleiner als 3 μ, wie die bisherigen Beobachtungen zeigen. Bei der Auswertung der graphischen Übersichten (Abb. 6a—d) können daher die Werte der höheren Größenklassen wahrscheinlich vernachlässigt werden. Hierdurch würden sich die Ergebnisse dieser Ausmessungen wesentlich denen der physikalischen Prüfungen von Maier nähern.

Allerdings muß ausdrücklich auf die grundsätzlichen Unterschiede zwischen den beiden Methoden hingewiesen werden, die darin bestehen, daß Maier in seinen physikalischen Messungen immer das gesamte Filter in seiner ganzen Dicke und Ausdehnung erfaßt, während die elektronenmikroskopische Darstellung entweder nur die äußerste Oberfläche oder nur einen Ausschnitt aus der Innenstruktur abbildet. Bisher gibt es noch keine Möglichkeit, mit den physikalischen Methoden der Oberfläche allein oder aber ausschließlich dünnste Schichten (etwa 1 μ Ausdehnung) der Innenstruktur zu untersuchen. Es ist bis heute jedoch ebenso unmöglich, mit den elektronenmikroskopischen Mitteln das Filter auf einmal in seiner ganzen Dicke überblicken zu können. Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen beruhen also auf den Eigenschaften von Oberfläche und gesamter Innenstruktur eines relativ sehr großen Flächenbereiches, wobei allerdings keine direkt sichtbaren Prüfungen durchgeführt werden können. Vielmehr müssen auf dem Umwege über Filtrationsversuche erst Durchlaufgeschwindigkeiten von unterschiedlichen Flüssigkeiten unter wechselnden Bedingungen (Drucken usw.) ermittelt werden, die schließlich Rückschlüsse auf Weiten und Verteilung der Poren gestatten. Die Grenzen der elektronenmikroskopischen Bearbeitung sind darin gesetzt, daß man zwar kleinste Struktureinheiten innerhalb eines Raumes von maximal 1500 μ Länge × 70 μ Breite × 1 (bis 3) μ Tiefe einwandfrei erfassen und in kleineren Bereichen ausmessen kann, daß aber eine wesentliche Vergrößerung dieses sichtbar gemachten Raumes in ununterbrochener Ausdehnung kaum möglich sein wird.

Die Abweichungen in der Porenanzahl innerhalb einer Filterfläche von 1 cm², die zwischen den Werten von Maier (10^8) und mir (6,4 · 10^{-6} bis 8,4 · 10^{-6}) bestehen, kann ich mir bisher noch nicht erklären.

Unterfläche

Theoretisch müßten die Membranfilteraufnahmen von der Filterunterfläche einen Abdruck der Glasscheibe erkennen lassen. Erstaunlicherweise zeigen aber alle Bilder, die von der Unterseite gewonnen wurden,

eine Struktur, wie sie nur vom Innenbau des Filters her bekannt ist. Dies führt zu der Vermutung, daß die eigentliche Unterfläche beim Abheben des Filters auf der Glasplatte haften bleibt, so daß nunmehr der Innenbau freigelegt ist.

Innenstruktur

Der Innenbau des Membranfilters (Abb. 8) läßt nach den jetzigen Beobachtungen das fein zerteilte Gerüstwerk wiedererkennen, wie es schon früher von mir beschrieben wurde. Während ich aber damals der Ansicht war, daß es sich vorwiegend um röhrenförmige Hohlräume handele, die das Filter in regelloser Verzweigung von einer Filterfläche zur anderen durchsetzen, kann

Abb. 8. Colifilter Nr. 44, Innenstrukturen, Kohlehülle, elektronenmikroskopisch, 2000 : 1. Blasen von annähernd gleicher Größe

ich jetzt nachweisen, daß die gesamte Dicke des Filters aus einem — allerdings stark zerklüfteten — Hohlraum besteht, dessen Unterteilung durch die fein versponnene Filtermasse gebildet ist. Grundsätzlich bleiben die Darlegungen meiner früheren Veröffentlichungen gültig. Lediglich der eine von mir nachträglich eingefügte Satz (1953 a): „Die auf den Abbildungen sichtbaren weißen Stellen waren zuvor mit Filtermasse ausgefüllt" bedarf einer Korrektur, die durch die nachfolgenden Ausführungen gegeben wird. Um eine rechte Vorstellung von dem Hohlraumsystem gewinnen zu können, ist auch hier ein Blick auf den Entstehungsvorgang vorteilhaft.

Die bei der Fabrikation in der flüssigen Filtermasse homogen durchsetzten oder sogar ineinander gelösten Substanzen entmischen sich bald nach dem Ausgießen, wobei ein kolloides System entsteht, dessen flüchtige Phase sich in feinsten Tröpfchen ausscheidet. Anfangs werden die Tröpfchen unabhängig voneinander in der zähen Flüssigkeit eingebettet sein (Abb. 9a), wobei jede Blase noch Kugelgestalt besitzt. Als Modell könnte ein Schaumgummi dienen.

Bei weiterer Trocknung gibt das Dispersionsmittel (die Nitrozellulose) immer mehr die restlichen Spuren der flüchtigen Stoffe an die Tröpfchen (disperse Phase) ab, die hierdurch also auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Dieser Prozeß kann so lange ungestört verlaufen, wie die schrumpfende Grundmasse den sich ausweitenden Tröpfchen Raum gewährt. Erst wenn sich die Tröpfchen gegenseitig berühren, tritt eine Sinterung ein, die eine möglichst enge Packung der Kügelchen bewirkt. Diese Verlagerung ist allerdings nur möglich, solange die Filtermasse nicht erstarrt, sondern noch flüssig ist. Die Sinterung ruft eine — während der Fabrikation sogar makroskopisch sichtbare — Verflachung der Filtersubstanz hervor.

Während des fortschreitenden Trocknungsprozesses verformen sich die ursprünglichen Kügelchen durch gegenseitige Berührung zu Polyedern (Abb. 9b und c). In diesem Zustande ist die Masse der Nitrozellulose nicht nur auf die Trennwände beschränkt, sondern vor allem auf die Leisten und Zwickel, an denen zwei oder mehrere Tropfen aneinandergrenzen. Hierdurch haben die Polyeder keine scharfkantige Gestalt; ihre Form ist vielmehr weich gerundet gleich abgerolltem Gestein. In der Technik spricht man von gebrochenen Kanten und Ecken. Diesem Trocknungszustande entspricht das Modell eines Bier- oder Seifenschaumes.

Das Entscheidende für die Herstellung eines Membranfilters liegt darin, daß der Trocknungsprozeß damit noch nicht beendet ist, sondern daß vielmehr die Trennwände zwischen den eingeschlossenen Tröpfchen zwar nicht gleichzeitig, aber doch vor Abschluß der Fertigung zerplatzen und dadurch allmählich ein durchgängiges Hohlraumsystem schaffen (Abb. 9d). Die Nitro-

Abb. 9. Schematische Darstellung des hypothetisch ermittelten Trocknungsvorganges während der Fertigung von Membranfiltern. In der zähflüssigen Filtermasse sind submikroskopische Tröpfchen eingeschlossen (a). Durch Eintrocknen der Filtermasse vergrößern sich die Blasen (b), die sich gegenseitig abflachen (c). Die Wände zwischen den Blasen platzen (d). Nur die Leisten und Zwickel bleiben als Innenstruktur des Membranfilters bestehen (e)

zellulosesubstanz der Trennwände bleibt dann je nach dem Grad des Erstarrens entweder als hauchdünnes Segel (ähnlich einer Irisblende) bestehen und bildet verengte Durchlaßstellen oder sie zieht sich hierbei zu den Leisten und Zwickeln zurück. Diese bleiben als letzte Materialstruktur des Filters bestehen und durchspannen in regelloser Anordnung die gesamte Schicht des Filters (Abb. 9e). Es ist anzunehmen, daß während dieses Teilvorganges auch der Inhalt der einzelnen Tröpfchen zusammenfließt und sich durch die Poren der Oberfläche verflüchtigt.

Die Ausbildung von Zwickeln, Leisten und randständigen Segeln hängt von der anfänglichen Konsistenz der Filtermasse, vom Eintritt der Erstarrung und von der Form der dispergierten Tröpfchen ab. Denken wir uns mehrere gleichgroße Kügelchen in einer Flüssigkeit eng beieinander, die gerade in dem Augenblick erstarrt, wenn sich die Tröpfchen berühren, dann werden sie sich unter Wahrung ihrer idealen Gestalt nur in punktförmigen Durchlässen öffnen (Abb. 10a), wobei die Zwickel der Grundsubstanz einen verhältnismäßig großen Raum einnehmen. Ein solches System würde sich sehr gut zu photogrammetrischen Messungen eignen, selbst wenn die Durchmesser der Kugel nicht gleich groß wären; denn die ursprüngliche runde Gestalt eines jeden Hohlraumes ließe sich überall wiedererkennen und rekonstruieren. Komplizierter und für eine exakte Messung wesentlich schwieriger werden die Verhältnisse, wenn die sich ausdehnenden Kügelchen nicht genügend Ausweichmöglichkeit finden und sich daher gegenseitig verformen wie die Körner eines Maiskolbens. Durch die in den aufplatzenden Berührungsflächen entstehenden Fenster werden Durchlaßstellen geschaffen, deren lichte Weite noch immer wesentlich geringer ist als das Lumen der angrenzenden Hohlräume.

Wenn jedoch die Grundsubstanz noch weiterhin flüchtige Substanzen abzugeben vermag, dann kann endlich ein abschließender Zustand erreicht werden, bei dem die ursprünglichen Kügelchen sich allseitig so stark aneinander abflachen, daß selbst in den Kanten und Ecken kaum noch ausreichend Substanz übrigbleibt, um die Hohlräume wiedererkennen zu können (Abb. 10b). In diesen Fällen reißen die Trennwände so weit auf, daß die hierdurch entstehenden Durchlässe zwischen benachbarten Hohlräumen etwa ebenso groß sind wie deren Durchmesser.

Bei den Membranfiltern werden durch unterschiedliche Ausgangsbedingungen sicherlich alle diese Ausprägungsformen verwirklicht, ohne daß eine mathematische Konstanz oder gar Gesetzmäßigkeit erzielbar wäre. Die Tröpfchen haben vielmehr recht verschiedene Durchmesser und lagern sich ohne Rücksicht auf ideale kristallographische Anordnung während der Sin-

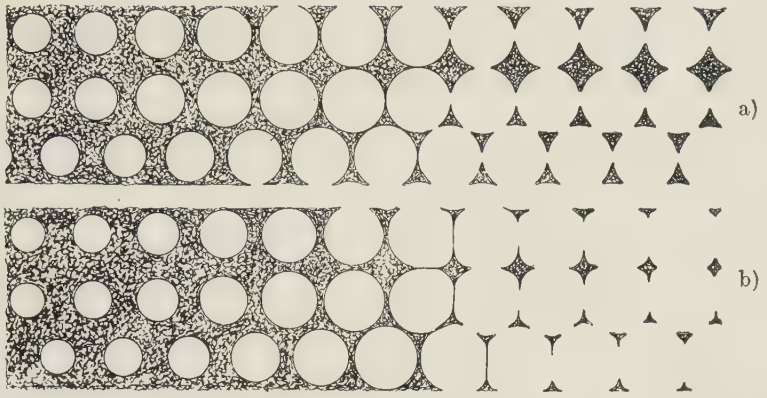


Abb. 10. Schematische Darstellung vom Anwachsen kugelförmiger Tröpfchen in einem Dispersionsmittel. Die Erstarrung der Filtermasse erfolgt a) in dem Augenblick, in dem sich die Tröpfchen gerade berühren und in kleinsten Bereichen miteinander verschmelzen, b) nachdem die Tröpfchen sich längst gegeneinander zu Polyedern verformt haben, die Zwischenwände zerrissen und die Leisten und Zwickel auf ein Minimum zusammengeschrumpft sind

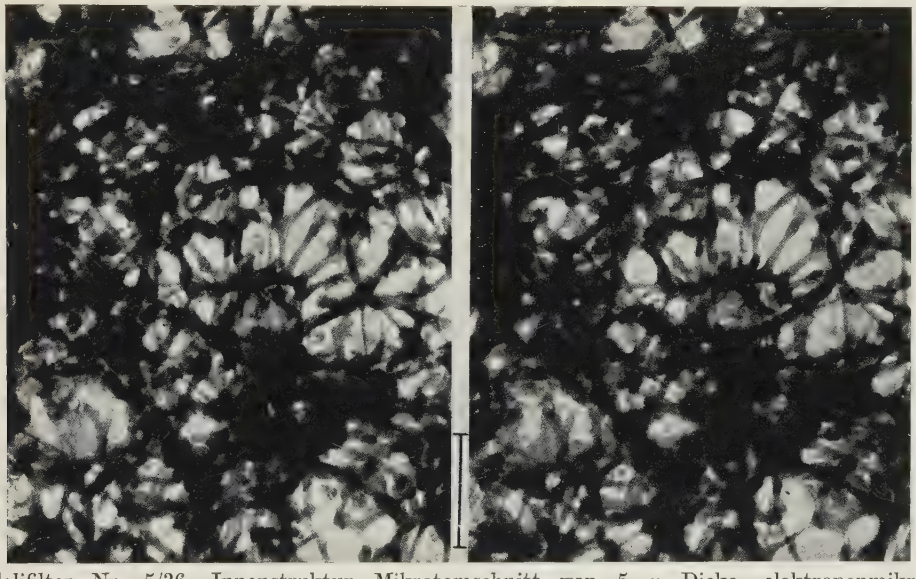


Abb. 11. Colifilter Nr. 5/36, Innenstruktur, Mikrotomschnitt von 5 μ Dicke, elektronenmikroskopische Stereoaufnahme, 15000 : 1 (Schnitt: Haagen, Aufnahme: Rau)

terung ausschließlich nach dem Prinzip der dichtesten Packung zu einem völlig regellosen System zusammen, wie es in der Abb. 9a — e schematisch dargestellt wurde.

Ein Blick auf ein Stereobildpaar höherer Vergrößerung (Abb. 11) ähnelt im ersten Augenblick dem stark verästelten Gezweig eines blattlosen Baumes oder Strauches. Der Vergleich ist aber nicht ganz zutreffend, da die Verzweigung eines Baumes vom Stamm zur Peripherie stetig fortschreitet, während beim Membranfilter die Leisten immer wieder mit anderen dort verschmelzen, wo sich die Zwickel zwischen den Blasen befanden. Treffender wäre ein Vergleich

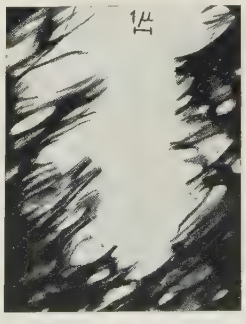


Abb. 12. Colifilter. Innenstruktur. Zupfpräparat eines Mikrotomschnittes von 1 μ; elektronenmikroskopisch 3500 : 1

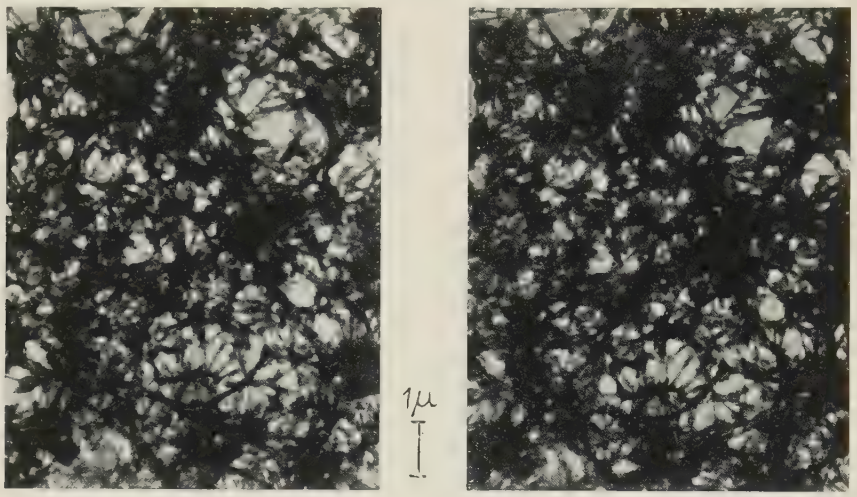


Abb. 13. Colifilter Nr. 5/36, Innenstruktur. Stereo-Übersichtsbild zu Abb. 11. 7200 : 1

mit Watte, wobei allerdings angenommen werden muß, daß Verklebungen an allen Berührungsstellen der einzelnen Fädchen eintreten. Derartige Systeme werden in der Technik als „Schaumporensysteme mit geöffneten Poren" bezeichnet. An dem Zupfpräparat eines Mikrotomschnittes (Abb. 12) sind einige dieser geöffneten Poren zu erkennen. Durch die übermäßige Zerrung dieses Präparates wurde das ganze Hohlraumsystem in einer Richtung überdehnt und auch in seinen Tiefenabmessungen stark beeinträchtigt. Die Anordnung der einzelnen Strukturelemente entspricht daher keineswegs den natürlichen Verhältnissen. Wohl aber bestätigt die Aufnahme die Auffassung von dem Modell eines Schaumporensystems.

Ein Übersichtsbild der Innenstruktur bei schwacher Vergrößerung (2000 : 1)

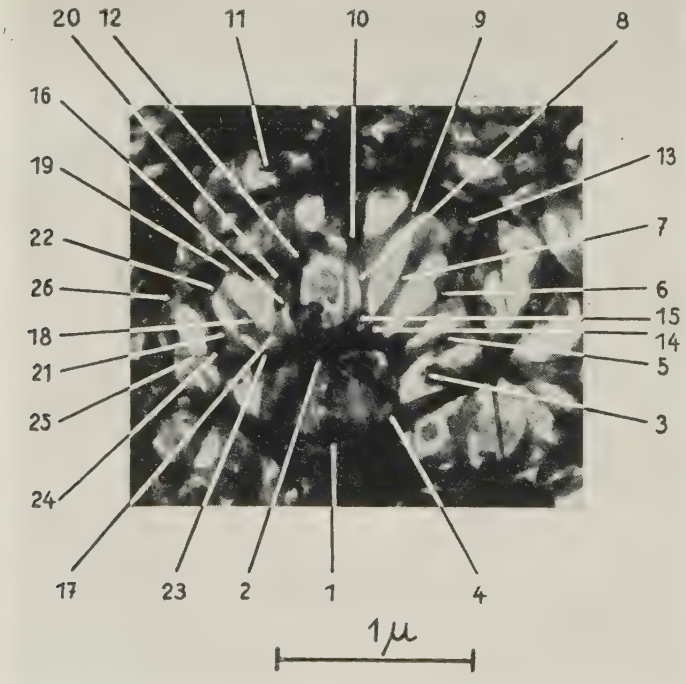


Abb. 14. Colifilter Nr. 5/36, Innenstruktur, photogrammetrische Ausmessung eines Hohlraumes aus dem Filter von Abb. 11 und 13 mit eingetragenen Meßpunkten. 26000 : 1. Die Höhenschichtwerte betragen (s. nebenstehende Tabelle):

Nr.	Meßwerte	Höhenschichtwert in μ
1	633	0,45
3	817	0,33
4	830	0,32
16	1020	0,19
23	1028	0,19
10	1033	0,18
12	1040	0,18
17	1060	0,16
18	1070	0,16
15	1090	0,14
8	1098	0,14
26	1113	0,13
20	1141	0,11
24	1147	0,11
21	1148	0,10
13	1149	0,10
25	1150	0,10
2	1165	0,09
22	1165	0,09
9	1173	0,09
19	1188	0,08
7	1200	0,07
14	1200	0,07
5	1223	0,05
6	1295	0,01
11	1300	0

(Abb. 8) bietet eine so gleichmäßige Verteilung der einzelnen Bauelemente, daß man geneigt sein könnte, für das ganze Filter etwa gleiche Durchlaßweiten anzunehmen. Jedoch bei höherer Vergrößerung (7200 : 1) werden Zonen der Auflockerung neben denen stärkerer Zusammenballung erkenntlich (Abb. 13). Diese Ungleichmäßigkeit ist oft auch schon an anderen Stellen bei geringerer Vergrößerung sichtbar.

Ausmessung der Innenstruktur

Im Gegensatz zur Oberfläche läßt sich von der Innenstruktur des Filters selbst in einer geringen Schichtdicke die photogrammetrische Messung (Abb. 14) wohl kaum mit gewünschter Genauigkeit durchführen, da die einzelnen Leisten und Zwickel unterschiedliche Richtungen im Raum einnehmen und dadurch zu viele optische Überschneidungen in den Stereobildpaaren bedingen, die eine Abgrenzung der ursprünglichen Polyederflächen erschweren oder gar unmöglich machen. Die Rekonstruktionszeichnung (Abb. 15) ist auf Grund genauer photogrammetrischer Ausmessungen nach dem elektronenmikroskopischen Stereobildpaar (Abb. 11) angefertigt worden.

Durch eine besondere Präparationstechnik gelang es, Schichten von 1 μ Mächtigkeit aus der Nähe der Filterunterseite in der Weise abzubilden, daß die in eine Ebene gedrückten Durchlässe nachgezeichnet und ausgemessen werden konnten. Hierbei wurden erheblich höhere Werte gewonnen (Tabelle 2 und 3) als von der Filteroberfläche (Tabelle 1). Außerdem ließen sich diejenigen Poren ermitteln, die durch die dünne Schicht hindurch ungestört zu verfolgen waren. Als durchgehende Poren wurden nur die Stellen bezeichnet, die auf der photographischen Aufnahme (Abb. 16a und b) als weiße Flächen zu erkennen waren. Diese Werte sind aber von keiner beson-

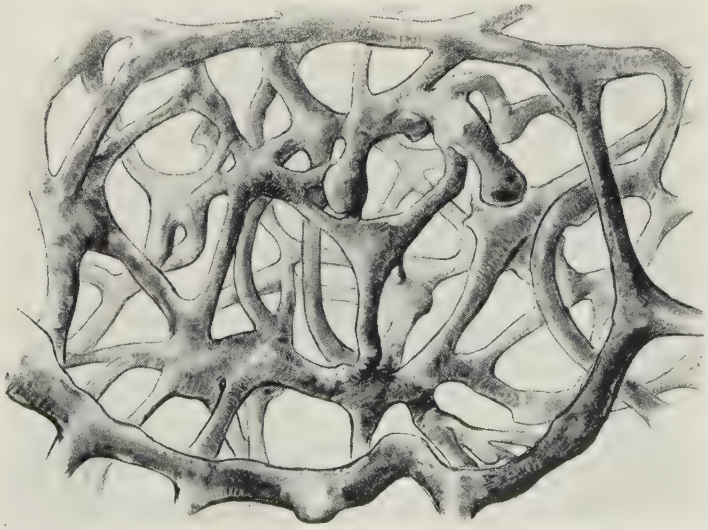


Abb. 15. Colifilter Nr. 5/36, Innenstruktur, Rekonstruktionszeichnung des Hohlraumes von Abb. 11, 13 und 14. 32400 : 1 (Kurt Bogen)

Tabelle 2. Colifilter Nr. 36, Innenstruktur. Zahl und Querschnitte der mittel- und randständigen Hohlräume einer Fläche durch das Membranfilter in etwa 1 μ Abstand von der Filterunterseite, entsprechend den punktierten Flächen in Abb. 17 a (linke Hälfte der Tabelle), sowie Zahl und Querschnitte der mittel- und randständigen, zufälligen, senkrechten Durchblicke, entsprechend den weißen Flächen in Abb. 17 a (rechte Hälfte der Tabelle)

Colifilter, Innenstruktur. Vermessene Filterfläche: $82{,}2 \cdot 10^{-6}$ mm². Aufnahme: 1456—1457/53

Flächenklasse in 10^{-6} mm²	mittelständige Hohlräume: Zahl	mittelständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	randständige Hohlräume: Zahl	randständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	Fläche aller Hohlräume in 10^{-6} mm²	mittelständige Hohlräume: Zahl	mittelständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	randständige Hohlräume: Zahl	randständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	Fläche aller Hohlräume in 10^{-6} mm²
0,1	1	0,1			0,1	13	1,3			1,3
0,2	1	0,3			0,3	5	1,5	1	0,3	1,8
0,3			1	0,4	0,4	4	1,6			1,6
0,4	3	1,5	1	0,5	2,0	1	0,5	1	0,5	1,0
0,5	1	0,7			0,7	4	2,8	1	0,7	3,5
0,6	2	1,6			1,6	1	0,8	1	0,8	1,6
0,7	2	1,8			1,8	2	1,8			1,8
0,8	2	2,2	1	1,1	3,3					
0,9	3	3,6			3,6	1	1,2			1,2
1,0	3	3,9	1	1,3	5,2					
1,1	1	1,5	1	1,5	3,0					
1,2	1	1,6	2	3,2	4,8					
1,3	1	1,8	1	1,8	3,6					
1,4	1	1,9			1,9					
1,5	2	4,0			4,0			2	4,0	4,0
1,6			1	2,2	2,2					17,8
1,7	2	4,6			4,6					
1,8	2	5,0	1	2,5	7,5					
1,9	1	2,6			2,6					
2,0										
2,1										
2,2										
2,3	1	3,2	1	3,2	6,4					
2,4	1	3,3			3,3					
6,2			1	8,7	8,7					
					71,6 = 75,5% der ausgemessenen Fläche					

Wirksame Durchlässigkeit der Innenstruktur

Die wirksame Weite der Innenstruktur des Colifilters richtet sich theoretisch nach den Öffnungen, die durch die zerplatzten inneren Trennwände entstanden sind. Nach

Tabelle 3. Colifilter Nr. 46, Innenstruktur. (Legende s. Tab. 2, entsprechend Abb. 17 b)

Colifilter, Innenstruktur. Vermessene Filterfläche: $74{,}7 \cdot 10^{-6}$ mm². Aufnahme: 1510—1511/53

Flächenklasse in 10^{-6} mm²	mittelständige Hohlräume: Zahl	mittelständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	randständige Hohlräume: Zahl	randständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	Fläche aller Hohlräume in 10^{-6} mm²	mittelständige Hohlräume: Zahl	mittelständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	randständige Hohlräume: Zahl	randständige Hohlräume: Fläche in 10^{-6} mm²	Fläche aller Hohlräume in 10^{-6} mm²
0,1	1	0,1	1	0,1	0,2	13	1,3			1,3
0,2			2	0,6	0,6	5	1,5	2	0,6	2,1
0,3	3	1,2	1	0,4	1,6	4	1,6	1	0,4	2,0
0,4	5	2,0	2	1,0	3,0	2	1,0			1,0
0,5	3	2,1	1	0,7	2,8	1	0,7	2	1,4	2,1
0,6	5	4,0	1	0,8	4,8	2	1,8			1,8
0,7	1	0,9	1	0,9	1,8					
0,8	3	3,3	1	1,1	4,4					10,3
0,9	1	1,2			1,2					
1,0	1	1,3	1	1,3	2,6					
1,1										
1,2										
1,3			1	1,8	1,8					
1,4										
1,5	1	2,0			2,0					
1,6	1	2,2			2,2					
1,7	1	2,3			2,3					
1,8	1	2,5			2,5					
1,9	1	2,6			2,6					
2,0	1	2,7			2,7					
2,7	1	3,7	1	3,7	7,4					
2,9	1	4,0			4,0					
4,2			1	5,8	5,8					
					56,3 = 77,5% der ausgemessenen Fläche					

deren Bedeutung; denn in Wirklichkeit werden selbst in einer so dünnen Filterschicht große Hohlraumsysteme zwischen Ober- und Unterfläche liegen, bei denen die Ein- und Austrittsöffnungen sich gegenseitig optisch stark überschneiden. Die Werte für die wirksame Filtration werden wahrscheinlich zwischen beiden Größen liegen; denn sowohl die obere als auch die untere Begrenzung dieser Schicht war stark verformt (Abb. 17a und b).

den bisherigen Beobachtungen läßt sich aber kein Weg von maximaler Durchlaßweite auch nur durch eine Filterschicht von 3—5 μ Dicke verfolgen.

Der Druck oder der Sog, der die zu filtrierende Flüssigkeit durch das Filter treibt, wird jeweils den Weg des geringsten Widerstandes, d. h. der größten Durchlaßweite von Stelle zu Stelle finden helfen. Erst wenn es möglich wäre, von der Ober- zur Unterfläche hin den Filtrationsweg eindeu-

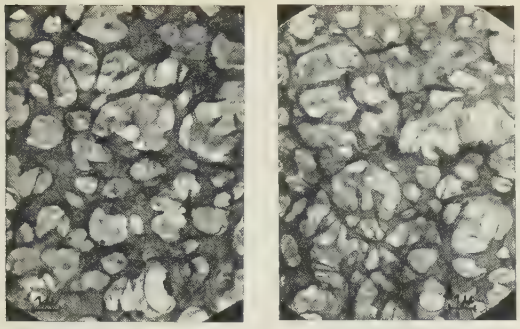


Abb. 16a und b. Zwei Colifilter Nr. 36 und 46, Innenstruktur, Kohlehülle von der Unterschicht, ursprüngliche Schichtdicke etwa 1 μ. 3600 : 1

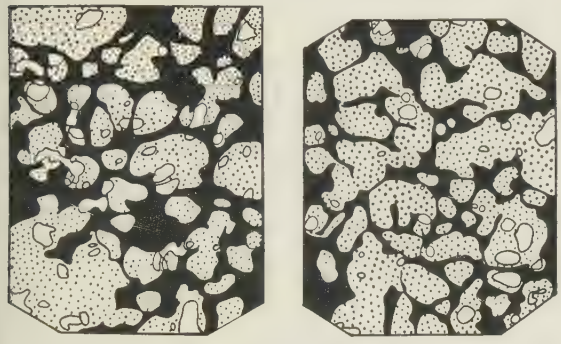


Abb. 17a und b. Colifilter Nr. 36 und 46, Innenstruktur. Nachzeichnungen der Hohlraumsysteme von Abb. 16 a und b. Die punktierten Flächen entsprechen den lichten Weiten der Hohlräume (die weißen den durch eine etwa 1 μ dicke Schicht zufälligen, möglichen senkrechten Durchblicken; sie sind als Kanäle nicht real)

tig zu ermitteln, könnte man die wirksame Durchlässigkeitsgröße aus der Weite der kleinsten Kluft, des kleinsten Spaltes oder Durchmessers bestimmen, der sich innerhalb dieses ganzen Weges findet. Mit elektronenmikroskopischen Mitteln wird sich diese erhoffte einwandfreie Angabe in Zahlen wohl kaum feststellen lassen, da die Tiefenbeobachtung jeweils nur eine Sicht von höchstens 1 μ zuläßt.

Das Problem des Filtrationsprozesses ist zwar schon von elektrochemischer Seite her aufgegriffen worden, aber noch nicht endgültig gelöst. Daher bleibt auch das beifolgende Schema einer mechanischen Filtrationswirkung (Abb. 18) durchaus hypothetisch. Es soll lediglich andeuten, daß der Weg eines Partikels durch das Netzwerk eines Filters von dem Zufall der Verteilung der Durchlaßweiten abhängig sein wird.

Um optisch trotzdem eine brauchbare Angabe erreichen zu können, ist es erforderlich, künftig einen Wert zu finden, der aus dem Verhältnis des beobachteten Raumes zu dem Verteilungsgrad, sowie zu der

Tabelle 4. Vergleichswerte verschiedener Filtertypen („Coli", „Mittel", „Feinst"). Es wurden nach elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen lediglich einige der größten Leistenbreiten, sowie einige der größten Porendurchmesser ermittelt, um sowohl die Abweichungen von der Kreisform als auch die Unterschiede zwischen den Filtertypen zu zeigen.

	Colifilter	
Aufnahme	beliebige, unterschiedlich große Porendurchmesser	maximale Breiten der Leisten
1935/52	6,7 · 4,3 μ^2	1,4 μ 0,7 μ
	6,0 · 3,6	1,4 0,7
	5,6 · 2,5	1,2 0,6
	5,0 · 3,2	1,2 0,6
	3,3 · 3,3	1,1 0,4
	2,5 · 2,5	1,0 0,4
		1,0 0,4
		0,8 0,4
		0,8 0,3
		0,8 0,03
		0,02
2558/53	4,0 · 2,0 μ^2	0,9 μ
	3,5 · 1,1	0,7
	2,0 · 1,3	0,5
	1,5 · 0,7	0,4
1376—77/52	3,6 · 2,5 μ^2	1,0 μ
	2,5 · 1,9	1,0
	2,2 · 1,1	0,9
	2,1 · 0,8	0,8
	1,7 · 1,5	0,6
	1,6 · 0,5	0,6
		0,3
2267/53	2,7 · 1,5 μ^2	1,5 μ
	2,0 · 2,0	0,8
	2,0 · 1,5	0,7
	1,6 · 1,4	0,5
	1,4 · 0,8	0,5
	1,3 · 1,2	0,3
	0,9 · 0,6	0,3
1060—61/52	2,5 · 1,6 μ^2	0,6 μ
	2,4 · 2,1	0,5
	2,2 · 2,0	0,4
	2,0 · 1,5	0,4
	1,5 · 0,8	0,3
	1,5 · 1,3	0,02
	1,0 · 0,9	0,01
1086—87/52	2,5 · 2,1 μ^2	1,0 μ
	2,5 · 1,8	0,6
	2,0 · 1,7	0,6
	1,6 · 1,5	0,5
	1,5 · 1,3	0,4
	1,5 · 1,1	0,4
	1,5 · 0,8	0,3
1063—64/52	2,5 · 1,0 μ^2	1,3 μ
	2,4 · 2,0	1,1
	2,3 · 2,0	1,0
	2,0 · 1,8	0,7
	2,0 · 1,0	0,6
	2,0 · 1,0	0,5
	1,7 · 1,3	0,5
	1,5 · 0,6	0,4
	1,4 · 1,1	
	1,3 · 1,2	
	1,3 · 1,0	
	1,3 · 0,8	
	1,2 · 1,1	
	0,5 · 0,2	

Fortsetzung Tabelle 4

Aufnahme	Mittel: beliebige, unterschiedlich große Porendurchmesser	Mittel: maximale Breiten der Leisten
1325—26/52	1,8 · 1,6 μ^2	0,5 μ
	1,7 · 1,0	0,5
	1,5 · 1,2	0,5
	1,2 · 0,6	0,4
	1,1 · 0,7	0,4
	1,0 · 0,8	0,3
	0,8 · 0,6	0,3
		0,2
1070—71/52	1,8 · 1,0 μ^2	0,8 μ
	1,3 · 1,0	0,7
	1,1 · 0,8	0,7
	1,0 · 0,6	0,6
	0,9 · 0,5	0,6
	0,8 · 0,6	0,5
	0,5 · 0,5	0,4
		0,3

Aufnahme	Feinst: beliebige, unterschiedlich große Porendurchmesser	Feinst: maximale Breiten der Leisten
1321—22/52	1,5 · 1,1 μ^2	0,6 μ
	1,5 · 0,9	0,6
	1,0 · 0,8	0,5
	1,0 · 0,6	0,5
	0,6 · 0,5	0,4
	0,5 · 0,3	0,2
		0,2
		0,1
1245—46/52	1,4 · 0,6 μ^2	0,5 μ
	1,1 · 0,8	0,5
	1,1 · 0,7	0,5
	1,0 · 0,7	0,4
	0,9 · 0,7	0,3
	0,9 · 0,7	0,3
	0,9 · 0,6	0,3
	0,7 · 0,6	0,1

Länge und Dicke der diesen Raum durchsetzenden Leisten und Zwickel gewonnen wird.

Colifilter im Vergleich zu anderen Filtertypen

Da das Colifilter der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchungen war, sollen abschließend nur wenige Zahlen angegeben werden, die den Vergleich zu anderen Filtertypen gestatten (Tabelle 4). Diese wurden allerdings nicht mit derselben Gründlichkeit geprüft, vielmehr galt es nur, Angaben über maximale Porenweite, sowie über die maximale Dicke der Leisten zu gewinnen. Anscheinend besteht eine Beziehung zwischen der Durchlaßfläche und der Dicke der Trennleisten, so daß mit Abnahme der Porenweite auch die Leisten

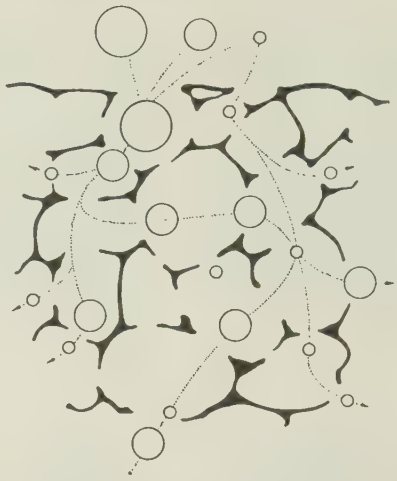


Abb. 18. Schematische Darstellung des hypothetischen Filtrationsprozesses unter der Voraussetzung einer ausschließlich mechanischen Wirksamkeit des Filters. Es soll gezeigt werden, daß Teilchen von bestimmter Größe das Filter zwar durchqueren, aber wahrscheinlich nur auf Umwegen die Durchlässe mit den geeigneten Öffnungen erreichen können. Diese Vorstellung entspricht jedoch kaum den realen Verhältnissen, da sicherlich noch elektrochemische Kräfte mitwirken, die in diesem Schema völlig vernachlässigt wurden

schwächer und kürzer werden, während die Struktur in allen Filtern im wesentlichen gleich bleibt.

Ausdrücklich ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß bei diesen Messungen wahllos einige der Durchlässe und einige der Leisten gemessen wurden, woraus sich keineswegs ein auch nur annähernd zutreffendes Bild von der jeweiligen Struktur ableiten läßt. Es sollte vor allem gezeigt werden, daß die Hohlräume und Durchlässe stark von der ideal-runden Gestalt abweichen und daß die maximale Weite dieser Hohlräume und Durchlässe, sowie die maximale Dicke der Leisten anscheinend für die verschiedenen Filtertypen kennzeichnend sind, obwohl sie auf die wirksame Durchlässigkeit der Filter ohne Einfluß bleiben.

Zusammenfassung

Durch Erweiterung der Präparationstechnik konnte an elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Filtern, Typ Coli, der Membranfiltergesellschaft, Göttingen, festgestellt werden, daß die Oberflächenhaut von Poren durchsetzt ist. Obwohl vier Filter aus verschiedener Herstellung stammten, ergab sich,

1. daß die Porendurchmesser in allen Filteroberflächen etwa dieselben Maximalwerte (3,2 bis 3,5, gelegentlich auch 4,1 μ) erreichen,

2. daß die Poren der einzelnen Größenklassen in allen untersuchten Filtern in nahezu gleicher Häufigkeit vertreten sind,

3. daß das Verhältnis der Summe aller Porenflächen innerhalb der einzelnen Größenklassen zur ausgemessenen Filteroberfläche etwa konstant ist,

4. daß das Verhältnis der gesamten Porenfläche zur Filteroberfläche ebenfalls etwa konstant ist (3,7 bis 4,5%), und

5. daß die Zahl der Poren innerhalb von 1 cm² Filteroberfläche etwa konstant ist ($6{,}4 \cdot 10^{-6}$ bis $8{,}4 \cdot 10^{-6}$).

Die eigentliche Filterunterfläche konnte elektronenmikroskopisch nicht gefunden werden. Sie bleibt anscheinend beim Abheben des Filters nach der Fertigung an der Unterlage haften. An der Unterseite des Filters sieht man unmittelbar die Innenstruktur.

Im Gegensatz zu meiner früheren Annahme wird das Filter nicht von schlauchförmigen Poren durchsetzt, vielmehr handelt es sich um ein großes Hohlraumsystem, das von einzelnen Leisten durchzogen ist.

Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß während der Herstellung in der zähflüssigen Masse sehr viele Tröpfchen eingeschlossen sind, die während des Trocknungsprozesses wachsen, sich gegenseitig berühren und dadurch zu Polyedern verformen. Schließlich platzen die Trennwände, so daß die ursprüngliche Filtermasse sich lediglich auf die Leisten und Zwickel zurückzieht („Schaumporensystem mit geöffneten Poren"). Obwohl innerhalb eines derartigen Systems keine Poren mehr zu erkennen sind, wurden einige Durchlässe photogrammetrisch ausgemessen, wobei Werte bis zu 3×10^{-6} mm² gefunden wurden. Da die Filterinnenstruktur aber nicht ganz gleichmäßig ausgebildet zu sein scheint, werden auch größere Werte (4 bis 6×10^{-6} mm²) den wirklichen Verhältnissen entsprechen.

Literatur

1) Helmcke, J.-G., Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Strukturen verschiedener Membranfilter. Zbl. Bakt. Parasitenk, I, Orig. **159**, 308–310, Taf. I und II (1953).

2) Helmcke, J.-G., Nachweis des Porensystems einiger Membranfilter. Optik **10**, 147–149 (1953).

3) Helmcke, J.-G., Unregelmäßige Strukturen im Feinbau von Membranfiltern. Kolloid-Z. **135**, Nr. 2 (1954).

4) Helmcke, J.-G., Mitteilung über elektronenmikroskopische Untersuchungen an Membranfiltern nach Filtration. Kolloid-Z. **135**, Nr. 2 (1954).

5) Goetz, A., Application of Molecular Filter Membranes to the Analysis of Aerosols. Am. J. Publ. Health, **43**, 151 (1953).

6) Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Struktur und Porenverteilung in Filtermembranen. Naturwiss. **40**, Heft 23 (1953).

7) Maier, K.-H. und Beutelspacher, Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumsysteme von Membranfiltern. Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).

8) Henneberg, G. und B. Crodel, Untersuchungen an Membranfiltern. Zbl. Bakt. (im Druck).

9) Henneberg, G. und B. Haagen, Elektronenmikroskopische Darstellung von Bakterien in Schnitten von Membranfiltern. Zbl. Bakt. (im Druck).

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad, Allahabad, Indien

Untersuchungen über die Fällungen des gelben und braunen Eisenoxydhydrates

Teil IV*)

Von Sita Ram Gupta und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 9. November 1953)

In mehreren Mitteilungen dieses Labors (1 bis 6) über die Fällung verschiedener Oxydhydrate stellten Ghosh und Mitarbeiter fest, daß die Fällungsbedingungen und die für die Fällung verwendete Alkalimenge die physikalischen und chemischen Eigenschaften der gefällten Oxydhydrate wesentlich beeinflussen. In früheren Veröffentlichungen dieser Reihe (7 bis 9) wurden die Veränderungen untersucht, die eintreten, wenn man Eisen-III-chloridlösung in Gegenwart von Kaliumsulfat mit Alkalimengen versetzt, die zur vollständigen Fällung des Eisens als Eisen-III-oxydhydrat nicht ausreichen.

In dieser Arbeit werden die Fällungen der gelben und braunen Modifikationen der Oxydhydrate in Gegenwart von Kaliumbichromat behandelt. Die als gelbes oder braunes Eisen-III-oxydhydrat gefällten Eisenmengen und die von ihnen mitgerissenen Chlor- und Chromationen wurden untersucht.

Experimentelles

Es wurden mit kohlendioxydfreiem Wasser hergestellte Natriumhydroxydlösungen und chemisch reine, keine Eisen-II-Ionen enthaltende Eisen-III-chloridlösungen verwandt.

Wie in den Tabellen angegeben, wurde gefällt, indem 100 ccm einer Eisen-III-chlorid-Vorratslösung mit 30 ccm *n*/1 Bichromatlösung und 70 ccm einer aus Vorratsnatronlauge hergestellten Lauge wechselnder Konzentration versetzt wurden. So war das Gesamtvolumen der Mischung immer 200 ccm. Die angewandte Experimentiertechnik ähnelt der in früheren Veröffentlichungen beschriebenen, jedoch war es erforderlich, sicherzustellen, daß die Eisen- und die Chlorbestimmung durch die Anwesenheit des Bichromates nicht gestört wurde. Die Analyse der Niederschläge erfolgte indirekt, aus der Differenz zwischen den ursprünglichen Eisen-, Chlorid- und Bichromatwerten und den Werten nach Abscheidung des braunen Eisen-III-oxydhydrates. Diese Differenz liefert die als braunes Eisen-III-oxyd-

*) Übersetzt von Dipl. Chem. Otto Broens - Marburg.

hydrat gefällte Eisenmenge und die von ihm mitgerissenen Chlor- und Chromationenbeträge. Wenn nach 24 Stunden die Fällung des gelben Eisen-III-oxydhydrates vollständig war, wurde in gleicher Weise analysiert. Die Differenz von den Werten nach der Abscheidung des braunen Eisen-III-oxydhydrates ergibt die als gelbes Oxydhydrat gefällten Eisenmengen und die von ihm mitgerissenen Anionen.

Die unten folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 1

Temperatur 30° C. Volumen der 0,0984 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,96 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,298 n Na OH	Eisenmenge in m g-Atomen vor und nach der Fällung des braunen Niederschlags		gelben	Eisen in m g-Atomen gefällt als braunen Niederschlag	gelber	Gesamtfäll. an Eisen in m g-Atom.	Der zuges. NaOH entspr. m g-Atome Fe
10 c.c.	9,84	9,84	9,40	nil	0,44	0,44	0,99
20 c.c.	9,84	9,52	8,40	0,32	1,12	1,44	1,98
30 c.c.	9,84	8,72	6,88	1,12	1,84	2,96	2,97
40 c.c.	9,84	7,20	5,60	2,64	1,60	4,24	3,97
50 c.c.	9,84	5,48	3,28	4,36	2,20	6,56	4,96
60 c.c.	9,84	3,72	2,32	6,12	1,40	7,52	5,95
70 c.c.	9,84	2,20	1,28	7,64	0,92	8,56	6,95
80 c.c.	10,12	1,20	0,40	8,92	0,80	9,72	7,94
90 c.c.	10,12	0,20	0,20	9,92	nil	9,92	8,93

Tabelle 2

Temperatur 30° C. Volumen der 0,0984 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,96 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,298 n Na OH	Bichromatmenge in m g-Atomen vor und während der Fällung von dem braunen Niederschlag mitgerissen	gelben		Chloridmenge in m g-Atomen vor und während der Fällung von dem braunen Niederschlag mitgerissen	gelben	
10 c.c.	4,80	nil	0,04	29,54	nil	nil
20 c.c.	4,80	0,02	0,25	29,54	2,86	nil
30 c.c.	4,80	0,21	0,35	29,54	2,86	nil
40 c.c.	4,80	0,55	0,16	29,54	2,86	nil
50 c.c.	4,80	0,81	0,15	29,54	2,86	nil
60 c.c.	4,80	1,12	0,04	29,54	2,86	nil
70 c.c.	4,80	1,28	0,07	29,54	2,86	nil
80 c.c.	4,80	1,55	nil	29,54	2,86	nil
90 c.c.	4,80	1,51	nil	29,54	2,86	nil

Tabelle 3

Temperatur 34,5° C. Volumen der 0,201 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,995 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,625 n Na OH	Eisenmenge in m g-Atomen vor und nach der Fällung des braunen Niederschlags		gelben	Eisen in m g-Atomen gefällt als braunen Niederschlag	gelber	Gesamtfäll. an Eisen in m g-Atom.	Der zuges. NaOH entspr. m g-Atome Fe
10 c.c.	20,1	20,1	19,7	nil	0,4	0,4	2,08
20 c.c.	20,1	19,4	15,2	0,7	4,2	4,9	4,16
30 c.c.	20,1	17,5	9,7	2,6	7,8	10,4	6,24
40 c.c.	20,1	14,0	9,3	6,1	4,3	10,4	8,32
50 c.c.	20,1	10,8	7,4	10,3	3,4	13,7	10,40
60 c.c.	20,1	7,4	5,3	12,7	2,1	14,8	12,48
70 c.c.	20,1	4,4	3,0	15,7	1,4	17,1	14,56
80 c.c.	20,1	0,4	0,4	19,7	nil	19,7	16,69

Tabelle 4

Temperatur 34,5° C. Volumen der 0,201 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,995 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,625 n Na OH	Bichromatmenge in m g-Atomen vor und während der Fällung von dem			Chloridmenge in m g-Atomen vor und während der Fällung von dem		
		braunen	gelben		braunen	gelben
		Niederschlag mitgerissen			Niederschlag mitgerissen	
10 c.c.	4,97	nil	0,08	60,3	nil	nil
20 c.c.	4,97	0,08	0,42	60,3	5,6	nil
30 c.c.	4,97	0,42	0,48	60,3	5,6	nil
40 c.c.	4,97	0,93	0,43	60,3	5,6	nil
50 c.c.	4,97	1,43	0,28	60,3	5,6	nil
60 c.c.	4,97	1,90	0,22	60,3	5,6	nil
70 c.c.	4,97	2,30	0,12	60,3	5,6	nil

Tabelle 5

Temperatur 39,5° C. Volumen der 0,1026 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,992 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,298 n Na OH	Eisenmenge in m g-Atomen vor und nach der Fällung des			Eisen in m g-Atomen gefällt als		Gesamtfäll. an Eisen in m g-Atom.	Der zuges. NaOH entspr. m g-Atome Fe
		braunen	gelben	brauner	gelber		
		Niederschlags		Niederschlag			
10 c.c.	10,26	10,24	9,44	0,02	0,80	0,82	0,99
20 c.c.	10,26	9,68	7,04	0,58	2,64	3,22	1,98
30 c.c.	10,26	8,80	5,12	1,46	3,68	5,14	2,97
40 c.c.	10,26	6,72	2,72	3,54	4,00	7,54	3,97
50 c.c.	10,26	5,12	1,60	5,14	3,52	8,66	4,96
60 c.c.	10,26	3,80	2,32	6,46	1,48	7,94	5,95
70 c.c.	10,26	2,28	1,60	7,98	0,68	8,66	6,95
80 c.c.	9,65	0,80	0,60	8,85	0,20	9,05	7,94
90 c.c.	9,65	0,60	0,16	9,05	0,44	9,49	8,93

Tabelle 6

Temperatur 45° C. Volumen der 0,206 m Fe Cl_3 Lösung = 100 ccm
Volumen von 30 ccm 0,995 n $K_2Cr_2O_7$ + Lauge + Wasser = 100 ccm. Gesamtvolumen = 200 ccm

ccm 0,625 n Na OH	Eisenmenge in m g-Atomen vor und nach der Fällung des			Eisen in m g-Atomen gefällt als		Gesamtfäll. an Eisen in m g-Atom.	Der zuges. NaOH entspr. m g-Atome Fe
		braunen	gelben	brauner	gelber		
		Niederschlags		Niederschlag			
10 c.c.	20,6	20,2	18,3	0,4	1,9	2,3	2,08
20 c.c.	20,6	19,8	15,6	0,8	4,2	5,0	4,16
30 c.c.	20,6	17,1	12,5	3,5	4,7	8,2	6,24
40 c.c.	20,6	13,4	10,4	7,2	3,0	10,2	8,32
50 c.c.	20,6	10,2	7,7	10,4	2,5	12,9	10,40
60 c.c.	20,6	7,1	5,4	13,5	1,7	15,2	12,48
70 c.c.	20,6	4,1	2,6	16,5	1,5	18,0	14,56

Diskussion

Die hier mitgeteilten Ergebnisse gleichen den bei der Fällung gelber und brauner Eisen-III-oxydhydrate in Gegenwart von Kaliumsulfatlösung erhaltenen. Interessant ist, daß auch bei Kaliumbichromatzusätzen die meisten Anionen von der braunen Modifikation mitgerissen werden. Das gelbe Oxydhydrat enthält sehr geringe Mengen Anionen, so wenige, daß es völlig chlorionenfrei ist.

Ferner fällt auf, daß die von dem braunen Eisen-III-oxydhydrat mitgerissene Chlorionenmenge konstant und unabhängig von der als braunes Eisenoxydhydrat gefällten Eisenmenge ist. (S. Tab. 2 und 4.) Das bedeutet, in Bestätigung früherer Arbeiten, daß die pro g braunes Eisen-III-oxydhydrat

mitgerissene Menge Chlorionen mit steigender, zur Fällung verwandter Alkalikonzentration abnimmt. Ähnlich wie Kaliumsulfat beeinflußt die Anwesenheit von Kaliumbichromat die Eisen-III-oxydhydratfällung aus Eisen-III-chloridlösung durch Natronlauge. Verdünnt man die Eisen-III-chloridlösung, so steigt die Bildung gelben Eisen-III-oxydhydrates prozentual an. Ähnlich ist bei höherer Temperatur in verdünnter Lösung die prozentuale Ausbeute an gelber Modifikation größer. Praktisch vollständige Fällung als Oxydhydrat tritt ein, wenn die Alkalimenge den Äquivalenzbetrag erreicht. Es bildet sich dann fast gar kein gelbes Oxydhydrat.

Man sieht, daß die gesamte, als braunes und gelbes Eisen-III-oxydhydrat gefällte Eisenmenge stets größer als die theoretisch dem Alkalizusatz entsprechende ist. In einigen Fällen ist die gefällte Eisenmenge wegen der sauren Natur des Kaliumbichromats kleiner als die theoretisch mögliche. In allen Fällen ist die zur vollständigen Fällung des Eisens benötigte Alkalimenge kleiner als die äquivalente, wobei diese Differenz mit steigender Verdünnung abnimmt. Entsprechend der Verdünnung wird die zur vollständigen Fällung einer Eisen-III-chloridlösung äquivalente Menge Alkali erst bei höherer Temperatur benötigt, so daß mit steigender Temperatur und Verdünnung der Unterschied sich verwischt. Dieses Ergebnis bestätigt die von Ghosh und Mitarbeitern in früheren Arbeiten entwickelten Ansichten (l. c.), daß das Alkalidefizit bei vollständiger Fällung eines Eisenoxydhydrates durch die hydrolytische Adsorption des im System anwesenden Elektrolyten verursacht wird und nicht hauptsächlich durch Bildung basischer Salze (10, 11).

Bei Laugenzusatz zu Eisen-III-chloridlösungen erfolgt die Fällung des Eisen-III-oxydhydrates in zwei Schritten: Unterschüssiger Laugenzusatz zu Eisen-III-chloridlösungen bewirkt die Bildung kolloiden Eisen-III-oxydhydrates, das durch den Überschuß an Eisen-III-chlorid peptisiert wird. Es kann durch ein-einwertige Elektrolyte (Kalium-chlorid oder -nitrat) nicht, wohl aber durch zweiwertige Anionen (SO_4^{--} und $Cr_2O_7^{--}$) gefällt werden. Nach dieser momentanen Fällung schreitet unter Abscheidung gelben Oxydhydrates eine langsame Hydrolyse fort. In der Lit. wird die Bildung des gelben Oxydhydrates von vielen Autoren beschrieben (12). Die meisten von ihnen haben es durch Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch Eisen-II-salzlösungen in Gegenwart organischer oder anorganischer Verbindungen, wie Pyridin und Kaliumjodat, etc., dargestellt. Baudish und Mitarbeiter (l. c.) bezeichnen es als γ-, Weiser (13) dagegen als β-Eisen-III-oxydhydrat. Sie alle aber fanden, daß es sehr reaktionsträge, schwerlöslich in Säuren, von geringem Adsorptionsvermögen und geringer katalytischer Wirksamkeit bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd ist. Die von uns hergestellte Probe zeigte alle diese Eigenschaften so ausgesprochen, daß es nicht, wie von Baudish beschrieben, irgendein Silberferrat bildet. Wir schließen daher aus unseren Ergebnissen, daß das von uns hergestellte gelbe Eisen-III-oxydhydrat dem von Weiser beschriebenen β-Eisen-III-oxydhydrat ähnlich ist. Diese Ansicht muß aber noch durch eine schon begonnene Röntgenanalyse betätigt werden.

Chemisches Labor der Universität Allahabad.

Zusammenfassung

Unterschüssiger Laugenzusatz zu Eisen-III-chlorid hat die Bildung zweier Modifikationen von Eisen-III-oxydhydrat zur Folge. Die eine Modifikation wird in Gegenwart einiger zweiwertiger Anionen sofort gefällt und ist braun, die andere scheidet sich langsam ab und ist gelb. Beide Modifikationen sind, verglichen mit dem aus Eisen-III-chloridlösung durch Zusatz äquivalenter Alkalimengen gefällten Eisen-III-hydroxyd, chemisch und physikalisch sehr reaktionsträge.

Es wurde beobachtet, daß die zur Fällung des Eisens aus Eisen-III-chloridlösung als Eisen-III-oxydhydrat benötigte Alkalimenge immer kleiner ist als das theoretische Äquivalent. Bei höheren Temperaturen und verdünnten Eisen-III-chloridlösungen ist diese Differenz kleiner. Das wird nicht nur durch die Bildung basischer Salze, wie von Britton und anderen gefordert, verursacht, sondern unterstützt die Auffassungen über hydrolytische Adsorption.

Literatur

1) Dey und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **24**, 1813 (1947); **27**, 66 (1950); Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19A** 167 (1950); **20A**, 42 (1951).
2) Menrotra und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **15A**, 161 (1946); **18A**, 111 (1949).
3) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951); **130**, 167 (1953); **129**, 27 (1952); **130**, 169 (1953).
4) Shaw und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc., **27**, 679 (1950); **28**, 185 und 190 (1951). [150 (1953).
5) Tewari, Dey und Ghosh, Z. anorg. Chem., **271**
6) Shaw, Dey und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **17A**, 170 (1950). [**21A**, 3 (1952).
7) Gupta und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India,
8) Gupta und Ghosh, Z. anorg. Chem.
9) Gupta und Ghosh, Kolloid-Z. **132**, 141 (1953)
10) Britton, Annual reports (**1943**).
11) Heubel, Ann. chim., **4**, 66, 699 (1949).
12) Veil, S., Compt. rend. **186**, 753—755 (1928). Baudish, Chemical Reviews, **15**, 42 (1934).
13) Weiser und Milligan, J. Am. Chem. Soc., **57**, 238 (1935).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Instituto de Suelos y Agrotecnia, Ministerio de Agricultura y Ganadería, Buenos Aires, Rep. Argentina

Die Bildung von Liesegang'schen Ringen durch Azotobakter bei O_2-Hemmung

M. Tschapek und N. Giambiagi

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Dezember 1953)

O. Meyerhof und D. Burk (1) haben zum erstenmal nachgewiesen, daß der Luftstickstoff durch Azotobakter bei niedrigerem Sauerstoffdruck (4—5%) besser fixiert wird. Azotobakter ist ein aerober Mikroorganismus, dessen Entwicklung nicht immer, wie bis jetzt betrachtet wurde (2), in der Grenze des Nährbodens und der Luft liegt.

M. Tschapek und A. Garbosky (3) haben festgestellt, daß, wenn die Azotobakter in sehr verdünnten Nährlösungen wachsen, sie eine charakteristische Schicht in einer gewissen Tiefe bilden. Die Tiefe der Bakterienschicht ist von zwei Faktoren abhängig, und zwar von der Konzentration der Kohlenstoffnährquelle und von dem partiellen Druck des Sauerstoffes. Je kleiner die Konzentration der Kohlenhydrate ist und je größer der Partial-Druck des Sauerstoffes, desto tiefer liegt die Wachstumsschicht der Azotobakter.

Da mit der Zeit, auf Grund des Wachstums, die Nährstoffkonzentration in der Lösung sich vermindert, bildet sich die Bakterienschicht in der Richtung des Bodens, aber nicht kontinuierlich, sondern aufgetrennt in Schichten. Somit kommt es zu der interessanten Erscheinung einer biologischen Ursache für die Bildung von Liesegangschen Ringen.

Abb. 1 stellt fotografische Aufnahmen solcher Ringe dar, gebildet von Azotobakter mit 0,1 g/l Mannite in Agar-Agar an der Luft. Der Unterschied ist, daß normalerweise die Bildung der Liesegangschen Ringe durch die Diffusion von Ionen ins Gel herrührt. In diesem Falle hier diffundiert der Sauerstoff. Die gebildete Bakterienschicht kann man mit dem Niederschlag der Liesegangschen Ringe vergleichen.

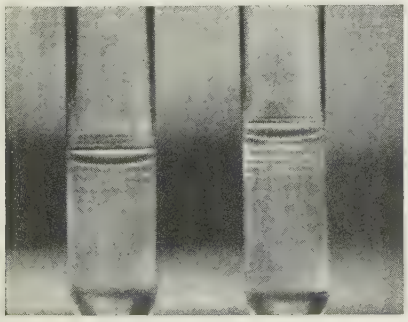


Abb. 1. Bildung von Ringen beim Wachstum Azotobakter

Durch die Verminderung der Kohlenhydrate und auf Grund der Diffusion von Sauerstoff (ansteigende Konzentration O_2) wird das Wachstum der Azotobakter stillgelegt und fängt erst wieder in einer gewissen Entfernung vom letzten Ringe neu an, eben dort, wo zur Zeit gerade die optimale Sauerstoffkonzentration vorhanden ist. Auf diese Weise bilden sich sukzessive „Liesegangsche Ringe" bis zum Boden.

Es ist selbstverständlich, daß, wie stets bei Liesegangschen Ringen erforderlich, jede thermische Konvektion vermieden werden muß. Aus diesen Gründen wurden die Versuche in einem 0,3% Agar-Agar-Gel durchgeführt.

Die Beobachtungen der Vermehrung der Bakterien in Form von Linien, Ringen usw. sind in der speziellen Literatur bereits bekannt. M.W. Beyerinck (4) war der erste, der „Atmungslinien" für aerobe und anaerobe Bakterien in flüssigen Medien beobachtet hat. Später wurde dieses Phänomen von einigen anderen Forschern als Chemotaxis betrachtet (5). H. Braun (6) erwähnte zum ersten Mal die Bildung von „Bakterienzonen" auf Silicagel mit verdünnten energetischen organischen Stoffen. J. Williams (7) beobachtete die Bildung von Bakterienschichten in Reagenzgläsern unter hohem Sauerstoffdruck. Die beiden letzten Autoren haben darauf hingewiesen, daß diese beobachteten Bakterienschichten oder Linien den Ringen von Liesegang sehr ähnlich sind. C. Cahn-Bronner (8) erhielt ähnliche Resultate mit Anwendung der Methode von J. Williams.

Der Stoffwechsel der Azotobakter, durch den die Liesegangschen Ringe gebildet werden, könnte in zwei (vereinfachten) Reaktionen zusammengefaßt werden, die wahrscheinlich gekoppelt ablaufen:

$$E_{'} + O_2 \rightleftharpoons E_{'}O_2 \rightarrow E_{'} + P_{'} \text{ (Oxydation)}$$

$$E_{''} + N_2 \rightleftharpoons E_{''}N_2 \rightarrow E_{''} + P_{''} \text{ (Fixierung)}$$

$E_{'}$ und $E_{''}$ sind Oxygenase und Nitrogenase;

$P_{'}$ und $P_{''}$ sind Produkte der Reaktionen.

Wie D. Burk und Mitarbeiter (4, 10) festgestellt haben, hängt die zweite Reaktion von dem Partialdruck des Stickstoffes ab, sofern dieser kleiner ist als 0,2 atm. Dagegen hängt die erste Reaktion nicht nur von dem Partialdruck des Sauerstoffes ab, sondern auch von der Konzentration der Kohlenhydrate der Lösung.

Literatur

1) Meyerhof, O. und D. Burk, Z. physikal. Chem. **139**, 117 (1928).

2) Bergey's, Manual of Determinative Bacteriology (Baltimore 1948).

3) Tschapek, M. und A. Garbosky, Publ. Inst. de Suelos y Agrotecnia No. **22** (1951); No. **26** (1952); VI. Congresso Internacional di Micr. III, 896 (Rom 1953).

4) Beyerinck, M. W., Zbl. Bakt. Paras. I, **14**, 827 (1893).

5) Lehmann, K. und H. Curchad, ibid. II, **14**, 449 (1905).

6) Braun, H., ibid. I, **122**, 5 (1931).

7) Williams, J., Growth **3**, 21, 81 (1939).

8) Cahn-Bronner, C. E., Proc. Soc. Esp. Biol. Med. **45**, 454 (1940).

9) Lineweaver, H., D. Burk und E. Deming, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 225 (1931).

10) Burk, D. und R. Burris, Rev. Biochem. **10**, 587 (1941).

Aus dem Laboratorium der ISOLATION A. G., Mannheim

Über das Phänomen der Zwischenstufenumwandlung von Stahl

Von Erich Greulich

(Eingegangen am 15. Januar 1954)

Kinetische Versuche über die Austenitumwandlung von Stahl führten zu dem Ergebnis, daß die Umwandlung im Zwischenstufengebiet zwischen 500 und etwa 200° C offenbar nicht vollständig abläuft, da die Härte der bei diesen Temperaturen im Bade behandelten Proben nicht auf die bei 500—550° C erhaltenen Werte absinkt, sondern auf einer höheren Stufe aufhört (1). Die Endhärte steigt von 500—200° C etwa gemäß einer Gaußschen Summenkurve an.

Da festgestellt wurde, daß der Umfang dieses Gebietes vom C-Gehalt abhängig ist und sich bei höher gekohlten Stählen nach höheren Temperaturen erstreckt, wurde vermutet, daß sie auf der Anwesenheit von Kohlenstoff im Gitter des γ-Eisens beruht und dafür die Platzverhältnisse im Gitter verantwortlich zu machen sind. Es wurde daher die Größe des freien Raumes im Gitter des γ-Eisens in diesem Temperaturgebiet untersucht.

Messungen über den Gitterparameter liegen im betr. Temperaturbereich nicht vor. Aus früheren Untersuchungen von W. Schmidt (2) im Stabilitätsbereich der γ-Phase konnte entnommen werden, daß der Gitterparameter linear mit sinkender Temperatur abnimmt. Durch Einsetzen der neuesten Meßwerte (3) konnten der Gitterparameter und der Atomradius des Fe-Atoms im Austenitgitter bis zu Temperaturen von 0° C abgeleitet werden. Daraus ergaben sich die Radien der Zwischengitterstellen für das gesamte Temperaturgebiet. Vergleicht man nun den Radius des C-Atoms mit diesen Werten und bildet die Differenzen Δr, so ergeben sich für das ganze Gebiet negative Werte. Die Werte bleiben auch dann negativ, wenn der kleinstmögliche Radius für das C-Atom mit 0,602 Å eingesetzt wird. Das würde bedeuten, daß also eine Bewegung der C-Atome im Gitter nicht möglich ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte korrespondieren jedoch mit den mittleren Amplituden der Wärmeschwingungen der Fe-Atome in Höhe von 0,09—0,11 Å(4). Das heißt also, daß die Bewegung der C-Atome durch die Wärmeschwingungen der Fe-Atome ermöglicht wird. Es stellt sich dabei heraus, daß eine Überschneidung von Δr bei 200° stattfindet, bei welcher Temperatur die mittlere Amplitude dem Wert von Δr gleich ist. Deshalb vermag die Abhängigkeit von Δr von der Temperatur die beobachteten Erscheinungen richtig wiederzugeben. Unterhalb 200° ist Δr größer als die mittlere Amplitude von 0,09 Å. Daher bleiben die C-Atome im Gitter des γ-Eisens stecken, und der Austenit muß längere Zeit stabil bleiben, um anschließend durch Umklappen des Gitters in Martensit überzugehen.

Im Zwischengebiet zwischen 500 und 200° wird dagegen ein Teil der C-Atome freigegeben, wobei der Anteil durch die Streuung der Schwingungsamplituden der Fe-Atome bestimmt wird. Unter der Annahme, daß eine Behinderung der C-Atome oberhalb 500° nicht mehr erfolgt und daß die Verteilung dieser Streuungen durch eine Gaußsche Kurve wiedergegeben werden kann — was freilich nur eine Näherung darstellt, da es sich hierbei um eine Maxwellsche Verteilung handelt — ergibt die Rechnung Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf der Endhärte im Zwischenstufengebiet. Die Theorie der Zwischengitterstellen vermag daher in Zusammenwirken mit den Wärmeschwingungen der Fe-Atome ein richtiges Bild von dem Vorgang der Zwischenstufenumwandlung zu geben.

Literatur

1) Greulich, E., Arch. Eisenhüttenw. **22**, 245/60 (1951).

2) Eggert, J. und E. Schiebold, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, Bd. 3, S. 194 (Leipzig 1933).

3) Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen, 3. Aufl. (1953).

4) Hiller, W., Grundriß der Kristallchemie, S. 127

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Gallwitz)

Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze bei Rauch- und Nebelsäulen von der Beleuchtungsstärke*)

Von J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1953)

Als Vorarbeit für eine Fraktionierung von Pflanzenschutznebeln nach einem Steigwindsichtverfahren wurden Versuche über die Sedimentation von Tabakrauch und von Nebel aus dem Schwingfeuernebelgerät (2) in zylindrischen und trichterförmigen Gefäßen durchgeführt. Insbesondere wurde die Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze verfolgt.

Die zu beobachtenden Strömungen sind zu unterscheiden in innere Umlagerungen der polydispersen Suspensionen und Bewegungen der Suspension als Ganzes. Diese umfassen auch das gasförmige Dispersionsmittel selbst und treten nur auf, wenn der Gasdurchfluß durch das Sedimentiergefäß nicht gedrosselt ist. Sie sind durch etwa vorhandene Tendenz zu (aufsteigender) Wärmekonvektionsströmung („Kaminwirkung") einerseits, sowie die Tendenz zu einer Fallbewegung der ganzen Suspension anderseits gegeben. Man kann diese als Mitnahme des Gasmediums durch die fallenden Teilchen auffassen. Bei gedrosseltem Gasdurchfluß nach oben und vollständigem Abschluß des Gefäßbodens ist diese Mitnahme indirekt durch die aufwärts gehende Rückströmung, und zwar dadurch zu erkennen, daß nebel- oder rauchfreie oder -verdünntere Luftschlieren aufsteigen. Im Fall von gröber dispersem Talkumstaub war auch das Aufsteigen einzelner feinerer Teilchen neben dem Absinken gröberer festzustellen. Die von uns gemessene Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze ist also wohl das Resultat teils absteigender, teils aufsteigender Teilchenbewegungen.

Wir haben jeweils bis zum Verblassen der Schwebstoffsäule gemessen (nach 30 bis 40 min). Die an sich gute Reproduzierbarkeit der Messungen ließ einen Einfluß der Tageszeit erkennen, dessen Ursache zunächst in einem täglichen Gang der Temperatur oder Temperaturdifferenz zwischen den Enden des 2,50 m hohen Fallrohres gesucht wurde. Solche erwiesen sich aber als kaum wirksam und jedenfalls belanglos gegenüber einem überraschenden und überraschend ausgeprägten Einfluß der Tageslichtbeleuchtungsstärke (Abb. 1), die in der Versuchshalle (Fenster nach Osten) im Laufe des Tages abnimmt. Hellere Beleuchtung erhöht offensichtlich die Sinkgeschwindigkeit, und zwar mit einem gewissen Nachhinken gegenüber Änderungen der Beleuchtung; Eintrübung z. B. durch Gewitterwolken oder auch Schatten von Hindernissen waren bereits wirksam.

Bei heller Morgensonne wurde eine 15- bis 20-fache mittlere Sinkgeschwindigkeit gegenüber abends oder bei bewölktem Tageshimmel gemessen (Abb. 1). Die Auftragung der mittleren Sinkgeschwindigkeit vs. (durch

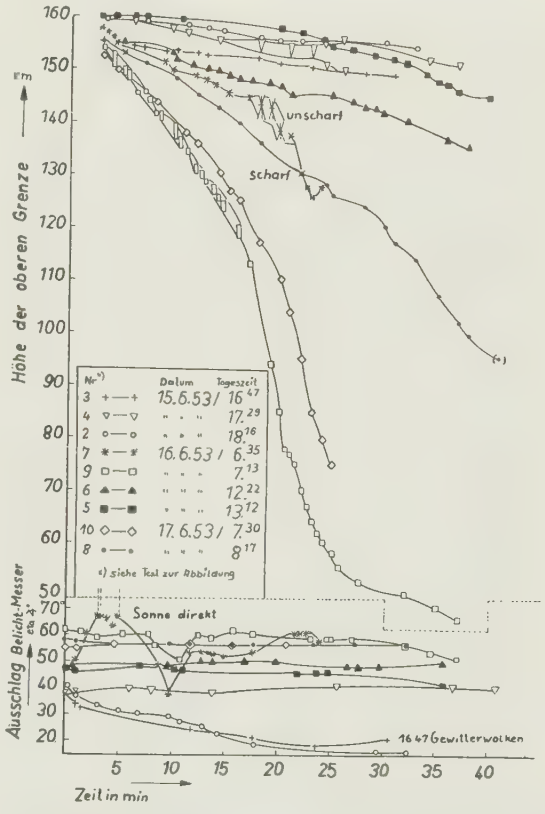


Abb. 1. Oben: Fallkurven der oberen Grenze von Tabakrauchsäulen in Glasrohr, bei verschiedener Helligkeit in der Versuchshalle. Unten: Gleichzeitiger Ausschlag eines photographischen Belichtungsmessers in Winkelgrad am Ort des Fallrohres. Die Tab. in der Abb. gibt die Tageszeiten an. Direktes Sonnenlicht verursacht Störungen, besonders wenn es direkt auf den Rauch fällt. Verdunkelung durch Gewitterwolken gleichwirksam wie abendliche Abnahme des Tageslichtes

Planimetrieren gewonnenem) Zeitmittel der Beleuchtungsstärke (in Winkelgeraden des Ausschlags des Belichtungsmessers) (Abb. 2) läßt erkennen, daß die meisten Punkte sich in eine einzige Kurve einordnen lassen; daneben findet sich, belegt durch einen mittleren (bei Dieselöl, hier nicht abgebildet) und extreme Meßpunkte eine zweite Kurve mit gleichem Ausgangspunkt niedriger Werte. Wegen der Zugehörigkeit des Punktes höchster Beleuchtungsstärke, die besondere Erscheinungen (wallende obere Grenze, schwacher Wiederanstieg nach anfänglichem steilen Absturz) mit

*) Nach einem Vortrag auf der Tagung für Schwebstofftechnik, Oktober 1953 im Physikal. Inst. Mainz, vgl. Bericht Kolloid-Z. **133**, 133 (1953). Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt in der Z. Aerosolforsch.

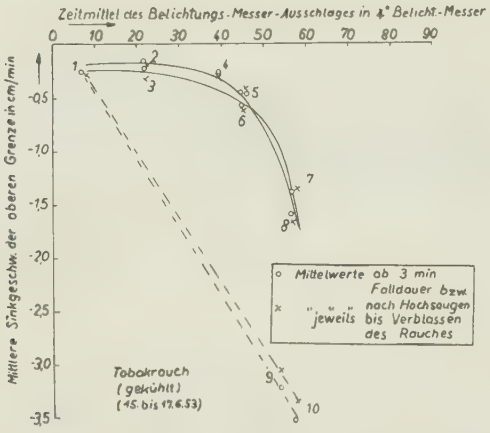

Zeitmittel des Belichtungs-Messer-Ausschlages in 1/5° Belicht.-Messer
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90
Mittlere Sinkgeschw. der oberen Grenze in cm/min
-0.5 -1.0 -1.5 -2.0 -2.5 -3.0 -3.5
Mittelwerte ab 3 min Falldauer bzw.
" " " nach Hochsaugen
jeweils bis Verblassen des Rauches
Tabakrauch
(gekühlt)
(15. bis 17.6.53)

Abb. 2. Zuordnung der mittleren Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze zum zeitlichen Mittel des Ausschlages des Belichtungsmessers, nach den Kurven Abb. 1; Mittelwerte ab Zeitpunkt des Hochsaugens in das Fallrohr und ab 3 min danach bis zum Verblassen des Rauches. Die Ziffern 2—10 der Meßpunktpaare sind in Abb. 1 in der Tab. der Versuchstage und Tageszeiten eingetragen; (die Kurven zu Punktpaar 1 sind in Abb. 1 nicht aufgenommen)

sich brachte, möchte der Vf. diese zweite Kurve einem qualitativ etwas anderen Einflußmechanismus zuschreiben.

Für die spätere Deutung des Effektes wäre noch zu beachten, daß ein Außerachtlassen der ersten 3 min Falldauer bei der Mittelwertsbildung eine etwas bessere Einordnung der Meßwerte ergibt (vgl. Abb. 2) (bei Dieselöl deutlicher als im Fall des Tabakrauches), d. h. daß sich eine gewisse Einstelldauer auf ein stationäres, von der Augenblicksbeleuchtung abhängendes Gleichgewicht erforderlich erweist. Dasselbe wird auch bei raschen Änderungen der Beleuchtungsstärke notwendig sein.

Bisher wurden Tabakrauch sowie Schwingfeuernebel von Dieselöl und Primex-Pflanzenschutznebellösung MERCK untersucht; es traten prinzipiell gleichartige Beziehungen zwischen Sinkgeschwindigkeit der Grenze und Beleuchtungsstärke auf. Versuche in Glas- und Zelluloidtrichter gleicher Form ergaben keinen wesentlichen Unterschied. Gewisse Störungen an der Verbindungsstelle zweier Glasrohre hatten eine Mitwirkung der Gefäßwand bei dem Lichteinfluß vermuten lassen. Doch zeigten vorläufige Versuche über das Verhalten von Tabakrauchsäulen gegenüber axialen und rotierenden Bewegungen der sie umschließenden Glaswand, daß abgesehen von normalen aerodynamischen Wandeinflüssen die Rauchsäule sich im Schwerefeld unabhängig von der Wand verhält. Es muß ein Einfluß des Lichtes direkt auf die schwebenden und sedimentierenden Teilchen vorliegen.

In Abb. 3 ist noch der Zusammenhang mit der Beleuchtungsstärke in Lux wiedergegeben. Da ein einfacher Zusammenhang mit der spektralen Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges nicht zu erwarten ist, hat die fast lineare Abhängigkeit der Absinkgeschwindigkeit von der in Lux gemessenen Beleuchtungsstärke nur zufällige Bedeutung.

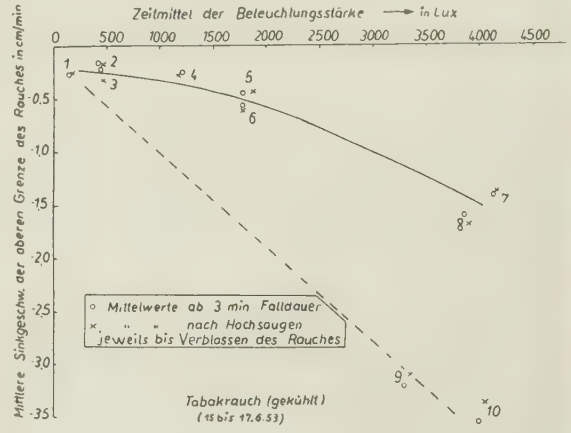

Zeitmittel der Beleuchtungsstärke → in Lux
0 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500
Mittlere Sinkgeschw. der oberen Grenze des Rauches in cm/min
-0.5 -1.0 -1.5 -2.0 -2.5 -3.0 -3.5
Mittelwerte ab 3 min Falldauer
" " " nach Hochsaugen
jeweils bis Verblassen des Rauches
Tabakrauch (gekühlt)
(15 bis 17.6.53)

Abb. 3. Mittlere Sinkgeschwindigkeiten der oberen Grenze, wie Abb. 2, vs. Zeitmittel der Beleuchtungsstärke in Lux, aus dem Zeitmittel des Belichtungsmesserausschlages und Eichkurve des Belichtungsmessers

Auf hypothetische Erklärungsversuche soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur bemerkt, daß von Klages und von Ronge in Diskussionsbemerkungen über auffallende Erhöhung der Fallgeschwindigkeit von Aerosolen und einzelner Tröpfchen vor allem in UV-Licht berichtet wurde, ferner daß von Ortner auch ein Einfluß roten Lichtes auf das Zahlenverhältnis von kleinen und großen Ladungsträgern in der freien Atmosphäre gefunden wurde, und schließlich, daß der (nach Bangert) in Tabakrauch bekannte und in Schwingfeuernebel zu vermutende hohe Gehalt von CO_2 (nach Stetter und nach Cauer) durch etwa lichtabhängige Anlagerung von CO_2 an die Teilchen deren Sedimentation und Koagulation beeinflussen könnte.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. K. Gallwitz für das Interesse an der Aufklärung der Erscheinung, den Herren Dipl.-Landwirten G. Böttcher und W. Manier für Hilfe bei den Messungen.

Literatur

Heizmotoren GmbH., Überlingen/Bodensee.

Tagungsberichte

Bericht über die Vorträge bei der Zweiten Tagung über Tone und Tonmineralien

an der University of Missouri, Columbia, Miss., 15. — 17. Oktober 1953

Veranstaltet von:

Clay Minerals Committee of National Research Council, University of Missouri, Kansas Geological Survey

Von E. A. Hauser-Cambridge, Mass. USA)*

(Eingegangen im Oktober 1953)

Hiermit seien von der 2. Tagung über Tone und Tonminerale ein größerer Teil der Referate zur Kenntnis gegeben:

Der Gebrauch von Ton - Salz - Pasten für die Röntgenanalyse von Bodenkolloiden.

Barshad, Isaac, University of California, Berkeley, Californien.

Die Tatsache, daß die interkristalline Quellung bei Montmorillonit-Tonen auch bei Gegenwart von Salzlösungen eintritt, wurde zur Vereinfachung einer analytischen Methode ausgenützt: der Ton wurde aus Suspension mit Natriumchlorid ausgeflockt, von dem in ihm enthaltenen freien Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 mit Hilfe einer Lösung von Natriumzitrat und Natriumhydrosulfit befreit, darauf von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und röntgenographisch untersucht, ohne vorher die Salze aus der Tonpaste auszuwaschen. Diese Methode ist nicht nur zeitsparender als sonst empfohlene Röntgenmethoden für die Untersuchung von Tonen, sondern liefert auch viel klarere Röntgendiagramme von den Tonmineralien vom Glimmer- und Montmorillonit-Typ.

Röntgenstrahlstreuung als Kriterium für die Charakterisierung von chloritischem Material in Sedimenten.

Bradley, W. F., Illinois Geological Survey, Urbana, Illinois.

Neuere Untersuchungen von Ansammlungen von Tonmineralien in lehmigen Sedimenten hatten gezeigt, daß chloritische Mineralien häufiger vorkommen und größere Bedeutung besitzen, als man vorher erkannt hatte.

Die ziemliche Breite in der Zusammensetzung innerhalb der Chloritgruppe erschwert bei diesen Mineralien ihre Identifizierung auf Grund von Röntgeninterferenzen und ihre Klassifizierung, so daß eine eingehende Beschreibung einiger typischer aus Tonmineralien bestehender Konglomerate gerechtfertigt erscheint.

In den einfachsten Fällen von durchweg chloritischen Körnern, bei denen eine Auflösung der Röntgeninterferenzen möglich ist, können Analysen eine sehr zuverlässige Zuordnung ermöglichen. In anderen Fällen, in denen eine solche Auflösung unmöglich ist, kann einfache Wärmebehandlung eine zuverlässige Identifizierung liefern.

Für kompliziertere Gemische, bei denen die das Gemisch bildenden Mineralien zusammenfallende Interferenzen liefern, werden individuell durchzuführende Erhitzungs- oder Quellungsreaktionen notwendig.

Typische Beispiele von natürlichen Konglomeraten aus einem und mehreren Tonmineralien, für die typische Untersuchungsmerkmale notwendig sind, werden erläutert.

Röntgenuntersuchung einer neuen Abart von Serpentin (Orthoantigorit).

Brindley, G. W., School of Mineral Industries, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvanien.

Ein massives olivgrünes Material, das nach chemischer Zusammensetzung und allgemeinem Aussehen als edler Serpentin bezeichnet werden kann, wurde mit Hilfe von Pulveraufnahmen untersucht, da keine Einkristalle zur Verfügung standen. Einige 60 Linien des Pulverdiagramms wurden genau indiziert, wobei eine orthohexagonale Zelle mit zwei Schichtebenen je Elementarzelle zugrunde gelegt wurde. Die allgemeine Verteilung der Intensitäten war so wie die von Brindley, Onghton und Youell beim Amesit beobachtete, so daß eine ähnliche, wahrscheinlich identische Anordnung der zwei Schichtebenen in der Elementarzelle nahegelegt wird. Die Röntgenuntersuchungen lenken jedoch das Interesse hauptsächlich auf die Beobachtung, daß eine dichte Folge von Reflexen auftritt, die einer Überstruktur von etwa 43Å Abstand entsprechen. Das hat wohl denselben Grund wie bei einigen Formen des Antigorits, die Aruja bearbeitet hat. Die Daten der Pulveraufnahmen sind mit einer Überstruktur in der α-Richtung konsistent, jedoch schließt die Begrenztheit der Methode eine einzige Deutung aus. Für dieses Mineral wird der Name Ortho-Antigorit vorgeschlagen. Eine vollständige Beschreibung mit zusätzlichen Daten von O. von Knorring erscheint in dem „American Mineralogist".

Röntgenuntersuchung eines Minerals mit gemischten Schichten von Chlorit und Kaolin.

Brindley, G. W. und F. H. Gillery, School of Mineral Industries, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania.

Einkristall und Pulveraufnahmen wurden von einem Mineral erhalten, das einen deutlichen Reflex bei 14 Å ergab und eine chemische Zusammensetzung wie Daphnit aufwies, ein eisenreicher Chlorit. Eine eingehende Analyse der Basisreflexe zeigte, daß die beobachtetenIntensitäten durch dieAnnahme der üblichen Schichtenfolge wie bei den Strukturen des Chlorit-Typs nicht ausreichend erklärt werden können. Die Intensitäten der (002)- und (004)-Reflexe, die gegenüber denen der (001)- und (003)-Reflexe ausnehmend stark waren, legten die Vermutung nahe, daß Kaolinschichten eingebaut waren. Eine mechanische Mischung zweier Mineralien schied aus wegen der Übereinstimmung der Daten der Einkristall- und Pulveraufnahmen. Dagegen ist eine Wechselstruktur anzunehmen. Eindimensionale Fourier-Analyse machte Verlagerung von Si-Atomen von Plätzen des Chlorit-Gitters auf solche des Kaolingitters in einer zusammengesetzten Struktur wahrscheinlich. Auf Grund wiederholter Fourier-Synthesen und Berechnungen des Strukturfaktors wurde ein Modell ent-

*) Übersetzung: Dr. L. Sieg/Darmstadt.

wickelt, das zufällig verteilte Elemente des Chlorit- und Kaolin-Typs enthält; es kann mit hoher Präzision die Intensitäten der Basisreflexe wiedergeben, die bis zu (00,15) gemessen wurden. Ein Vergleich des thermischen Verhaltens dieses Minerals mit dem anderer eisenhaltiger Chlorite bestätigt qualitativ die vorgeschlagene Struktur.

Die Struktur von Chloritoid — ein neuer Typus eines Silikatschichtengitters.

Brindley, G. W. und F. W. Harrison, School of Mineral Industries, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvanien.

Chloritoid, früher unter die Clintonit-Gruppe der Sprödglimmer gerechnet, wurde röntgenographisch untersucht und zeigte dabei einen neuen Typ von Schichtengitter. Die Elementarzelle ist monoklin mit $a = 9{,}52$ Å, $b = 5{,}47$ Å, $c = 18{,}19$ Å, $\beta = 101°39'$, die Raumgruppe ist C2/c.

Die Struktur besteht aus Schichten, in denen Al_6O_{16} und $(Fe^{++}, Mg)_4\ Al_2O_4(OH)_8$ abwechselnd angeordnet und durch Si-Atome, die in tetraedrischer Koordination zwischen O-Atomen stehen, und durch H-Brücken verbunden sind. Die Oxydschicht ähnelt ganz und gar der Anordnung im Korund, während die Hydroxydschicht zu dem dichtgepackten im Brucit vorliegenden Typ gehört. Die Si-Atome bilden keine kontinuierliche hexagonale Silikatschicht wie in den Glimmern, sondern einzelne SiO_4-Tetraeder, die nicht unmittelbar miteinander verbunden sind. Die Strukturformel kann als $[(Fe^{++},Mg)_2\,Al]\,(OH)_4\,Al_3[O_2(SiO_4)_2]$ geschrieben werden, um die SiO_4-Gruppen deutlich zu machen, oder auch als $[Al_3O_8]Si_2[(Fe^{++},\ Mg)_2\,AlO_2\,(OH)_4]$, um den Oxyd- und Hydroxydschichten, die durch Si-Atome verbunden sind, Rechnung zu tragen.

Untersuchung über den Mechanismus der Deformation von Ton.

Buessem, W. R. und B. Nagy, Pennsylvania State College, State College, Pennsylvanien.

Kaolinit-Wasser-Mischungen (23—33% Wasser) wurden Druckverformungstests unterworfen, und die Plastizität wurde mit Hilfe berechneter Druck-Zugspannung-Funktionen untersucht. Röntgendiagramme der zusammengedrückten Gemische zeigten, daß sich eine orientierte Textur während des Zusammendrückens ausbildete, d. h. die Basisflächen der Tonplättchen wurden parallel zu einer Ebene ausgerichtet, die auf der Richtung des Druckes senkrecht stand. Um diese Phänomene diskutieren zu können, wurde der Begriff „plastische Elementarzelle" eingeführt. Dies bedeutet ein würfelförmiges Volumenelement, dessen Flächen senkrecht auf den drei Hauptrichtungen der Beanspruchung stehen. Die Größe der „plastischen Elementarzelle" ist gering, verglichen mit der Größe des makroskopischen Gemisches, aber bedeutend gegenüber der eines einzelnen Tonteilchens. Sie ist die kleinste Einheit für alle Betrachtungen über makroskopische Druck-Zugspannung-Verteilungen. Für alle Untersuchungen, wo die Beziehung zwischen der charakteristischen Druck-Zugspannung-Funktion des Materials und den Bewegungen der Ton-Teilchen und des Wassers und auch die Kräfte zwischen den Partikeln diskutiert werden, ist die plastische „Elementar-Zelle" die größte Einheit.

Das Tonteilchen ist starr und erleidet deshalb nicht dieselbe Deformation wie die „plastische Elementarzelle". Alle Tonteilchen, die eine solche Zelle bilden, können eine Reihe von Translations- und Rotationsbewegungen durchlaufen, welche im Effekt die Deformation der „plastischen Elementarzelle" vortäuschen. Im Falle des Kompressionstests führen Translation und Rotation der Tonteilchen zu der orientierten Textur.

Einige Beobachtungen an Komplexen von Montmorillonit mit organischen Stoffen.

Byrne, P. J. S., Research Council of Alberta, Edmonton Alberta.

15 reine Montmorillonite, die auf Grund von geringfügigen Differenzen hinsichtlich der Beugung von Röntgenstrahlen und hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Differentialthermoanalyse ausgesucht waren, wurden mit Äthylenglykol, Piperidin und Dodecylamin behandelt. Untersuchung der resultierenden Komplexe mittels Röntgenstrahlen und Differentialthermoanalyse führte zu folgenden Schlüssen:

1. Die Komplexe der Montmorillonite mit einer organischen Verbindung zeigen Unterschiede, die dem unterschiedlichen Charakter der Montmorillonite zuzuschieben sind. Versuche, diese Verschiedenheiten zu den austauschbaren Kationen, der chemischen Zusammensetzung und den kolloiden Eigenschaften der Montmorillonite in Beziehung zu setzen, hatten nur sehr begrenzten Erfolg.

2. Alle Montmorillonite weisen Folgen von gemischten Schichten auf, d. h. aneinander angrenzende Schichten unterscheiden sich in Zusammensetzung, Struktur oder einem anderen Faktor. Es liegt nahe anzunehmen, daß eine solche Anordnung auch in anderen 3-Schicht-Tonmineralien auftritt.

Mathematische Analyse einer Schicht-Extraktions-Methode zur Trennung von Tonfraktionen aus Böden.

Chu, T. Y, D. T. Davidson und J. B. Sheeler, Iowa Engineering Experiment Station, Iowa State College.

Eine Methode wird beschrieben, die es gestattet, ein kennzeichnendes Gemisch von Tonfraktionen aus einer Bodensuspension zu gewinnen. Die Verwendung dieser Methode ist besonders vorteilhaft bei der Verarbeitung relativ großer Proben, und das Verfahren ist einfacher als die Methode der Dekantation, einer vergleichbaren Extraktionsmethode.

Bei der Schichtmethode können Lage und Dicke der aus einer Bodensuspension zu extrahierenden Schicht variiert und eine oder mehrere Extraktionen durchgeführt werden. Der Einfluß dieser Variablen auf die Größenanteile des extrahierten Materials wird mathematisch analysiert.

Hydrothermale Zersetzung einiger Silikate und Untersuchung der entstehenden Produkte.

Frederickson, A. und J. E. Cox Jr., Washington University, St. Louis, Missouri.

Quarz, Albit und Anorthit wurden der Einwirkung von destilliertem Wasser in einer Bombe bei Drucken von 300 Bar und Temperaturen bis zu 300° C ausgesetzt. Aus verschiedenen Teilen der Bombe abgezogene Proben lieferten verschiedene scheinbare Löslichkeiten. Proben aus der Nähe des Bodens ergaben die höchsten Werte. Diese Ergebnisse können so interpretiert werden, daß die hohen Werte von dem Material herrühren, was von dem aufgehängten Kristall losgebrochen war und sich am Boden der Bombe absetzte. Dies weist darauf hin, daß kolloide Lösungen vorliegen müssen. Röntgenogramme, Elektronenmikrogramme und Elektrodialyse stützen diese Auffassung.

Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit vonNatriumsilikat ergaben, daß es einPolyelektrolyt ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse werden Vermutungen über den Mechanismus der Tonmineralienbildung ausgesprochen.

Verwitterung, in Beziehung gesetzt zur Bindungsenergie.

Graham, E. R., University of Missouri, Columbia, Missouri.

Die Untersuchung befaßte sich mit den Energieänderungen verschiedener kolloider Systeme infolge von Verwitterung.

Die gesamte Energieänderung bei der Verwitterung natürlicher Phosphate, die mit Änderung von p_H, Gesamt-Wasserstoff und Bindungsenergie verbunden ist, wurde so untersucht, daß Apatitteilchen mit Wasserstoffsystemen von Amberlit JR 120, Bentonitton, Putnamton, Kaolinit und Humus gemischt wurden. Die Energieänderungen, die von Verdünnung und Änderungen in dem Sättigungsgrad für Calcium bei Systemen von Bentonit- und Putnamton herrühren, wurden an verschiedenen Kombinationen von Ton und Naturphosphaten untersucht.

Die Menge verwitterten Phosphors wurde bezogen auf das p_H zu Beginn und auf die Bindungsenergie des kolloiden Systems für Calcium. H-Amberlit, welcher von den untersuchten Systemen die höchste Bindungsenergie für Calcium aufweist, wirkte stärker auf die Verwitterung der Phosphate. Huminsäuren, die die geringste Bindungsenergie für Calcium aufweisen, waren am schwächsten wirksam. Die Tonmineralien förderten die Verwitterung entsprechend den Bindungsenergien für Wasserstoff und Calcium, in der Reihenfolge Bentonit-Ton, Putnam-Ton, Kaolinit.

Verteilung von Tonmineralien und Ionen-Austausch-Kapazität in einigen Sedimenten.

Hathaway, John C. und Dorothy Caroll, U. S. Geological Survey, Washington, D.C.

Die Ionen-Austausch-Kapazität der Tonfraktion ($< 2\mu$) wurde in etwa 60 Gemischen verschiedenen Typs bei einigen Sedimenten bestimmt, und die Tonmineralien wurden aus Röntgendiagrammen orientierter Aggregate identifiziert. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ionen-Austausch-Kapazität zu Fehlschlüssen hinsichtlich der Identifizierung der Tonmineralien führen kann. Die Intensitäten der Basis-Reflexe der Tonmineralien wurden in den Diagrammen für jedes Gemisch vermessen, und das Verhältnis dieser Intensitäten wurde berechnet. Wenn ein vergleichbarer Grad von kristalliner Ausbildung bei den Mineralien angenommen wird, so ist das Verhältnis der Intensitäten ein Hinweis auf die Mengen der vorliegenden verschiedenen Tonmineralien. Diese Methode lieferte jedoch für verschiedene Mineralien keine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die aus der Bestimmung der Ionen-Austausch-Kapazitäten abgeleitet waren. Darüber hinaus wichen einige Werte für die Ionen-Austausch-Kapazität von Kaolinit, Montmorillonit und wasserhaltigem Glimmer von Literaturwerten ab.

Zur Kolloidchemie des Montmorillonits.

Hauser, Ernst A., Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass., und Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Mass., und Umberto Colombo, G. Donegani, Novara, Italien.

1847 wurde der Name „Montmorillonit" einem rosenroten tonartigen Mineral gegeben, das Nester in einem Ton bei Montmorillon in Frankreich bildete. Salvetat führte die erste Analyse für Montmorillonit aus: SiO_2 49,4%; Al_2O_3 19,7 %; Fe_2O_3 0,8 %; MgO 0,27%; CaO 1,5 %; Alkalien 1,5 %; H_2O 25,67 %. Diese Werte zeigen, daß dieses Produkt primär ein Calciummontmorillonit ist, und erklären damit, wieso es nicht echte thixotrope Systeme bildet.

Ein ursprünglich „Taylorit" genanntes Mineral — so bezeichnet, weil William Taylor zuerst die Aufmerksamkeit auf diese Lager in den Vereinigten Staaten hinlenkte — erhielt dann von Knight den Namen „Bentonit" nach dem ersten Fundort in den Felsen in der Nähe des Forts Benton in Montana. Calciumionen sind nur in Spuren anwesend, dagegen findet sich ein sehr hoher Anteil an Natriumionen.

Der besonders kennzeichnende mineralische Bestandteil des Bentonits ist kristallin und gehört zu den Montmorilloniten.

Seit diesen Entdeckungen hat die Kolloidwissenschaft starke Fortschritte erzielt in der Aufklärung der Gründe, weshalb die Eigenschaften der verschiedenen Montmorillonite so stark differieren, und zwar mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen, Differential-Thermoanalyse, Ultra- und Elektronen-Mikroskopie und Studien über die thixotrope Erstarrung.

Das Aussehen der Montmorillonite ändert stark ab: hellbraun, cremefarben oder gelblichweiß sind wahrscheinlich die häufigsten Farbtöne; himmelblaue, grüne, rosafarbige und rote Schattierungen kommen auch vor. Kleine Körner von Kalk, Gips und Baryt treten häufig im Ton auf. Da eine beträchtliche Zahl von Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Verwendung der sogenannten Natrium-Montmorillonite vorliegt, beschäftigten sich die Autoren so weit wie möglich mit dem Calcium-Montmorillonit. Der wichtigste Unterschied zwischen diesen beiden Montmorilloniten besteht darin, daß letzterer nicht die ausgeprägte Ionen-Austauschfähigkeit des ersteren besitzt. Calcium-Montmorillonit quillt nicht ausgeprägt in Wasser oder Elektrolytlösungen auf, und es fehlt bei ihm Thixotropie. Analytische Daten der wichtigsten Calcium-Montmorillonite aus den USA und Kanada werden im einzelnen besprochen und mit solchen des Natrium-Montmorillonits verglichen.

Vorschläge für die Verwendung dieses Materials werden gemacht.

Multifunktionelle Ionisation, am Beispiel der Tonmineralien erläutert

Marshall, C. Edmund, University of Missouri, Columbia, Missouri

Die elektrochemischen Eigenschaften von Tonen werden diskutiert unter dem Gesichtspunkt von vier Regeln, die sich aus Betrachtungen über die Bindungsenergie von Ionen ergeben, die an geladene Oberflächen gebunden sind. Die mittlere freie Bindungsenergie eines Kations, das an eine negativ geladene Oberfläche gebunden ist, wird aus üblichen potentiometrischen Messungen mit Membranelektroden berechnet.

Die ersten drei Regeln befassen sich mit dem Einfluß der Wertigkeit auf die Ionisation. Die vierte Regel (Jarusovs Regel) beschäftigt sich mit Mischungen von Kationen auf multifunktionellen Oberflächen. Sie kann etwa als die Feststellung ausgesprochen werden: das Kation mit der höheren freien Bindungsenergie bevorzugt auf der Oberfläche die Plätze mit größerer freier Bindungsenergie.

Die Gültigkeit jeder Regel wird geprüft, wobei gemessene Aktivitäten von Kationen in Tonsystemen Verwendung finden. Die Faktoren, die Abweichungen von diesen idealisierten Regeln verursachen, werden er-

örtert. Graphische Darstellungen für einige Tonmineralien werden gegeben.

Die thermogravimetrische Analyse von Ton und tonähnlichen Mineralien

Mielenz, R. C., N. C. Schieltz und M. E. King, U. S. Bureau of Reclamation, Denver, Colorado

Die thermogravimetrische Methode eröffnet einen neuen Zugang zum Studium der Tone und tonähnlichen Mineralien und auch anderer Mineralien und Verbindungen, die ihr Gewicht beim Erhitzen ändern. Diese Methode ist ein Gegenstück und eine Ergänzung zur Differentialthermoanalyse, die Energieänderungen beim Erhitzen anzeigt. Thermogravimetrische Kurven von Ton und tonähnlichen Mineralien werden mit solchen, die die Differentialthermoanalyse ergab, verglichen. Die Apparate, Technik, Grenzen und Anwendungen des Verfahrens werden beschrieben und erläutert.

Genese der Tonmineralien in einigen pennsylvanischen Schiefertonen in Indiana und Illinois

Murray, Haydn H., Indiana University, Bloomington, Indiana

Schiefertone, marinen und nichtmarinen Ursprungs aus Bohrkernen, die der pennsylvanischen Epoche zuzurechnen sind, wurden chemisch und mineralogisch untersucht. Die Identifizierung der Tonmineralien gelang mit Hilfe von Röntgenogrammen und Differentialthermoanalyse. Die relativen Anteile an Illit, Chlorit und Kaolinit wurden ermittelt; es wurde versucht, zwischen diesen Mineralien und der Umgebung der Lagerstätte eine Beziehung zu finden. Chemische Analysen auf SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, Li_2O und eine Anzahl ausgewählter Spurenelemente dienten als Anhalt für die Herleitung einer Genese der Tonmineralien in diesen Schiefern.

Polymorphe 7 Å- und 14 Å-Strukturen in dem System $MgO-Al_2O_3-SiO_2 \cdot H_2O$ und ihre Identifizierung

Nelson, Bruce W. und Rustum Roy, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania.

Eine Reihe neuer mineralischer Phasen mit einem Schichtabstand von 7 Å wurden hydrothermal bei niederen Temperaturen hergestellt; in ihrer Zusammensetzung entsprachen sie den magnesiumhaltigen Chloriten Penninit, Klinochlor, Prochlorit, Sheridanit und Amesit. Die 7 Å-Mineralien verwandeln sich bei höherer Temperatur in 14 Å-Chlorite. Dieser Dimorphismus eröffnet einen neuen Weg zu den Problemen der Genese und Identifizierung der Mineralien vom Chlorit- und Antigorit-Typ. Die Fragen, die sich hinsichtlich einer Unterscheidung der 7 Å-Mineralien von den eigentlichen Chloriten und Kaolin-Mineralien in synthetischer und natürlicher Mischung ergeben, werden diskutiert. Die Verfasser zeigen, daß der Schichtabstand der neuen Produkte den der Kaolinmineralien einschließt. Es wird erörtert, daß diese Mineralien vielleicht als wichtige Bestandteile einiger natürlicher Tone vorkommen.

Kräfte zwischen den Schichtebenen des Bentonits

van Olphen, H., Shell Development Company, Houston, Texas.

In der Veröffentlichung wird ein Versuch mitgeteilt, die Kräfte zwischen den Schichtebenen eines Bentonitteilchens und zwischen den flachen Oberflächen zweier Teilchen auf Grund kolloidchemischer Daten und theoretischer Gesichtspunkte zu analysieren. Herangezogen wurden die Wechselwirkung zwischen elektrischen Doppelschichten, die van der Waalssche Anziehung und die Hydratationsenergien.

Aus experimentellen Daten kann der allgemeine qualitative Verlauf der Potentialkurve der Wechselwirkung abgeleitet werden.

In einer quantitativen Diskussion wird zuerst die Wechselwirkung auf weite Entfernungen auf Grund der Theorie von Verwey und Overbeek behandelt, nach der die Kurve der Wechselwirkung sich als die Resultante der Abstoßung zwischen den Doppelschichten und der van der Waalsschen Anziehung ergibt. Die Tatsache, daß trotz der hohen Ladungsdichte der Oberfläche die Schichten sich nicht von selbst in Lösung voneinander trennen, deutet auf ein beträchtliches spezifisches Adsorptionspotential der Gegenionen (der austauschbaren Ionen) an der Oberfläche ($\approx 0{,}2$ eV) hin. Die Folgerungen hieraus für den Ionenaustausch werden kurz erörtert.

Weiter betrachtet der Verfasser zwei Möglichkeiten für den Zustand und die Lage der Gegenionen: die Kationen sind entweder unhydratisiert und in oder unmittelbar an den Löchern in der Tetraederschicht in Sechserkoordination mit den Sauerstoffsechserringen plaziert oder sie sind teilweise oder völlig hydratisiert und mit ihrer Hydratationshülle an der Spitze der Sauerstoffschicht adsorbiert.

Die Untersuchung befaßt sich dann mit der Wechselwirkung auf kurze Entfernungen, nämlich zwischen den Schichtebenen. Beim Bentonit ist die Situation zufällig so, daß die Potentialkurve für die Wechselwirkung zwischen den Schichtebenen experimentell aus Adsorptionsisothermen und Röntgenogrammen abgeleitet werden kann. Die Wechselwirkung ist in diesem Falle die Summe dreier Energiebeiträge: der van der Waalsschen Anziehung, der elektrostatischen Wechselwirkung und der Hydratationsenergien. Da die ersten zwei aus dem oben erwähnten Modell berechnet werden können, kann der Hydratationsterm also auch berechnet werden, und aus seiner Größenordnung kann man zwischen den zwei Möglichkeiten entscheiden, da die Energie der Hydratation von Ionen viel größer sein muß als die Energie der Hydratation von Oberflächen.

Für das Modell mit unhydratisierten Ionen ist die van der Waalssche Anziehung relativ gering und zum Teil durch die ziemlich schwache elektrostatische Abstoßung (Abstoßung zweier begrenzter Schichten von Dipolen) kompensiert.

Daher ist die gemessene Abstoßungsenergie in diesem Falle praktisch die Hydratationsenergie. Es scheint, daß die Größenordnung dieser Hydratationsenergie zu der Auffassung führen muß, daß eine Bindung einer Wasserschicht im Sinne von Hendricks an Sauerstoff über Wasserstoffbrücken vorliegt.

Beim Modell mit nur teilweise hydratisierten Kationen ist die van der Waalssche Anziehung klein, ebenso wie beim vorhergehenden Modell, aber die elektrostatische Anziehung ist jetzt beträchtlich, da hier die Kationen eine Mittellage zwischen den negativen Bentonitschichten einnehmen. Dies erhöht die Hydratationsenergie insofern, als nunmehr die vergleichsweise höhere Energie der Ionenhydratation verfügbar ist.

So liefert die Analyse der bestehenden Möglichkeiten zwei Bilder, die innerhalb der Grenzen, die durch die Adsorptionsisothermen und die Potentialkurven gegeben sind, zu akzeptieren sind. Mehr und bessere Adsorptionsdaten bei sehr geringen relativen Feuchtigkeiten sind erforderlich, um die Energien besser abschätzen zu können, die für die Entfernung der letzten Wasserschicht nötig sind; dann würde nämlich der Hauptteil der Energie der Ionenhydratation in Erschei-

nung treten, wenn wirklich Ionenhydratation vorliegt und die primäre Ursache für die interkristalline Quellung des Bentonits ist.

Tatsächlich besteht ein Zusammenhang zwischen der Hydratationsenergie des Bentonits und der der in ihm enthaltenen Gegenionen. Aber dies beweist noch nicht das Vorliegen von Ionenhydratation. Es könnte ja sein, daß ein sekundärer, von der Ionengröße abhängiger, Einfluß der Ionen auf die Bildung idealer Hendrickscher Schichten (und auf ihre Bindungsenergie an die Tonoberfläche) eine Rolle spielt.

Andere theoretische und experimentelle Wege zu diesen Problemen werden kurz erwähnt und zum Schluß die Unterschiede zwischen quellenden und nichtquellenden Tonen behandelt.

Basenaustausch: ein analytisches Hilfsmittel zur Untersuchung von Aggregaten mit gemischten Schichten

Ormsby, W. C. und L. B. Sand, School of Mineral Industries, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania, und Standard Oil Company, Whiting, Indiana.

Bestimmungen des Basenaustausches von ausgewählten Tonen der Montmorillonit-Illit-Gruppe wurden ausgeführt, um zu prüfen, ob diese Methode für die Analyse von Aggregaten mit gemischten Schichten in Frage kommt.

Die relativ rasche Mn^{++}-Methode von Bower und Truog wurde benutzt und ihre Genauigkeit an monodispersen Fraktionen eines Minerals und an monodispersen Fraktionen synthetischer Gemische von Illit und Montmorillonit bestimmt. Die Teilchengröße lag zwischen 0,25 und 1 μ; dieser Bereich wurde für alle Bestimmungen gewählt außer für die am Ausgangsgemisch.

Um auch die Endglieder einzubeziehen, werden Untersuchungen auch an einer Reihe von Illiten, feinkörnigem Muskovit und natürlichen und künstlichen Montmorilloniten angestellt.

Die Brauchbarkeit und Grenzen der Methode ergaben sich aus Bestimmungen an Aggregaten mit gemischten Schichten, deren Illit-Montmorillonit-Gehalte durch andere Bearbeiter auf Grund von Röntgenuntersuchungen und chemischen Analysen bestimmt worden waren.

Chemische Bestimmung tetraedischer Ionen in Nontronit und Montmorillonit

Osthaus, B. B., Gulf Research and Development Co., Pittsburgh, Pennsylvania.

Gemische von Nontronit und Montmorillonit wurden mit verdünnter Salzsäure verschieden lange digeriert. Für verschiedene Zeitabstände wurden die säurelöslichen Ionen bestimmt. Kurven, die die Lösungsgeschwindigkeiten dieser Mineralien wiedergeben, stellen mit der Zeit abnehmende Exponentialfunktionen dar. Änderungen in der Steigung der Kurven, die beim Auftragen auf halblogarithmischem Papier deutlicher zum Ausdruck kommen, weisen auf verschiedene Lösungsgeschwindigkeit der Ionen in den oktaedrischen und tetraedrischen Schichten hin. Die anfängliche Steigung der Kurve stellt die gleichzeitigen Lösungsgeschwindigkeiten dieser beiden Schichten dar, wobei die der oktaedrischen überwiegt. Die folgende Steigung der Kurven entspricht der Lösungsgeschwindigkeit der tetraedrischen Schicht. Extrapolation dieses Kurventeils auf die Zeit 0 gibt den Anteil der tetraedrisch substituierten Ionen an. Löslichkeitskurven von Nontronit weisen dem Eisen und Aluminium einen Platz in der tetraedrischen Schicht zu. Die Montmorillonit-Kurven ergeben, daß nur Aluminium an die Stelle von Silizium in den Tetraederschichten treten kann. Experimentelle Daten, die bei der Substitution in tetraedrischen Schichten bei beiden Mineralien gewonnen werden, stimmen gut zu Werten aus theoretischen Berechnungen, die sich auf chemische Analyse der Mineralien stützen.

Ton-Diagenese in der Chesapeake-Bucht

Powers, Maurice C., Chesapeake Bay Institute, The John Hopkins University.

Die Flüsse, die in die Chesapeake Bay münden, führen als Suspension vorherrschend abgebauten Illit mit geringen Anteilen Kaolin und Beimengungen von abgebautem Chlorit mit. Montmorillonit kommt nur selten vor. Elektronenmikrogramme suspendierten Tons aus der Mündung des James-Flusses zeigen eine Abnahme der Größe der Flocken und eine Zunahme der Größe der Kriställchen mit zunehmendem Salzgehalt.

Ein chloritartiger Ton bildet sich in der Mündung der Chesapeake-Bay. Seine thermische Stabilität wächst mit wachsendem Salzgehalt des Wassers und mit der Tiefe in der Sedimentationsschicht. Dieser Ton scheint durch Diagenese aus abgebautem Illit in Lagern um die Chesapeake-Bay entstanden zu sein; allerdings wurde seine Bildung auch aus einem Montmorillonit in der Gegend von Atchafalaya an der Golfküste beobachtet.

Die geochemischen Beziehungen zwischen den Chloriden des Natrium-, Calcium-, Kalium- und Magnesiumions und der Diagenese von Tonen in der Mündung des James-Flusses werden noch behandelt werden.

Die Thermodynamik des Ionenaustausches an Tonen. Montmorillonit—Cs-K und Montmorillonit Cs-Sr

Thomas, Henry C., Yale University, New Haven, Connecticut.

Die formale Thermodynamik für den Prozeß des Ionenaustausches an Tonmineralien und ähnlichen Systemen, z. B. Harzaustauschern, wird dargestellt. Die Notwendigkeit, für die Rechnung aus experimentellen Daten die Aktivitätskoeffizienten für die Mischphasen im Ton zu kennen, wird an Hand folgender Beziehungen, die keine Näherungen enthalten, klargemacht:

Für einen Ton ohne freie Anionen gilt

$$\ln K = \left(Z_B - Z_A\right) + \ln \frac{f_A^{\,Z_{B(a)}}}{f_B^{\,Z_{A(b)}}} + \int_0^2 \ln K_C \, d N_B - Z_A Z_B \int_a^b n_s \, d \ln a_s$$

$$\ln f_A^{\,Z_{B(a)}} = Z_A Z_B \int_{a_s=1}^{a_{s(a)}} \left(\frac{V_C}{V_s} - n_s\right) d \ln a_s .$$

K thermodynamische Gleichgewichtskonstante, K_c stöchiometrische „Konstanten", z Ladung der in Austausch tretenden Kationen, f Aktivitätskoeffizienten für die Tone mit nur einem Ion, n_s, a_s Wassergehalt, Aktivität des Wassers, V_s, V_c Molvolumina von Ton bzw. Wasserdampf, N_B Anteil des gemischten Tons in der B-Form.

Der Verfasser zeigt, wie man für praktische Fälle den obigen Ansatz vereinfachen kann, und erörtert die Bedeutung osmotischer Effekte.

Die Resultate der Berechnungen der thermodynamischen Funktionen für die Systeme Montmorillonit—Caesium—Kalium und Montmorillonit—Caesium—

Strontium werden mitgeteilt. Die experimentellen Daten für diese Berechnungen werden weitgehend chromatographisch ermittelt. Der Verfasser erwähnt, daß er Versuche angestellt hat, die Größe n_s exakt zu bestimmen, um exaktere Werte für die thermodynamischen Funktionen zu erhalten.

Lösliche Kieselsäure in Wasserstoff-Beidellit

Woodruff, C. M., University of Missouri, Columbia, Missouri.

Elektrodialysierte Suspensionen von Tonmineralien werden im allgemeinen als unlösliche Silikate angesehen, in denen der Austauschkomplex mit Wasserstoff gesättigt ist. Eine Untersuchung der relativen Aktivitäten verschiedener austauschfähiger Ionen an Beidellit-Ton ergab die Tatsache, daß ein frisch zubereiteter Wasserstoff-Ton, wenn er eine Spur von nichtabsorbiertem Chlorion enthält, beim Filtrieren eine Lösung lieferte, in der das Chlorion nicht mit dem Wasserstoff verbunden war, sondern vielmehr mit der Kieselsäure.

Das Filtrat von der frisch zubereiteten Suspension war klar und hatte ein p_H von 5,5. Nach 24stündigem Stehen wurde das Filtrat trübe und der p_H-Wert fiel auf 3,5, was der Bildung von Säure aus Chlorion und Wasserstoff entspricht. Analyse der klaren Lösung ergab, daß die Chloride mit der Kieselsäure verbunden vorliegen. Der Anteil an löslicher Kieselsäure im Filtrat von der Ton-Suspension läßt sich unmittelbar auf den Anteil austauschbaren Wasserstoffs im Ton beziehen. Keine lösliche Kieselsäure fand sich dagegen im Filtrat von Ton vor, der mit Kalium- oder Calciumhydroxyd neutralisiert worden war.

Die Resultate führen zu dem Schluß, daß die Tonschichten, die für manche saure Böden charakteristisch sind, dadurch gebildet wurden, daß die austauschbaren Basen im Laufe der Verwitterung durch Wasserstoff ersetzt werden.

Ein amerikanisches Vorkommen von Wolchonskoit

McConnell, Duncan, College of Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio.

Gewisse zutage tretende Oberflächenschichten der Morrison-Formation bei Thompson im Staate Utah sind intensiv grün, und zwar entlang von Rißspalten im Sandstein.

Das färbende Agens kann von anderen Bestandteilen des bröckligen Gesteins durch Schlämmen des zermahlenen Materials abgetrennt werden. Auf Grund der großen Ähnlichkeit des Röntgenogramms dieses grünen Minerals mit dem des Nontronits und auf Grund seines Gehalts von ungefähr 2% Cr_2O_3 konnte es als Wolchonskoit identifiziert werden.

Bislang wurde dieses chromhaltige Glied der Montmorillonit-Nontronit-Reihe nur auf russischen Fundstellen (Ural) angetroffen.

Bewertung von Methoden für die quantitative Analyse von Halloysit-Kaolinit-Tonen

Sand, L. B. und W. C. Ormsby, School of Mineral Industries, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania, und Standard Oil Company, Research Department, Whiting, Indiana.

Eine Anzahl von Untersuchungsmethoden wurde geprüft hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf das Problem, den Gehalt an Halloysit in Kaolin-Tonen zu bestimmen. Diese Methoden umfassen Dünnschliffuntersuchungen, Bestimmungen des Basenaustausches, elektronenmikroskopische und Ultrarotabsorptions-Messungen.

Basenaustauschbestimmungen wurden an einer Anzahl von monodispersen Fraktionen reiner Halloysite und Kaolinite durchgeführt. Für Halloysite und Kaolinite der Teilchengröße 1—0,25 μ ergaben sich als konsistente Werte 12 bzw. 4 Milliäquivalente/100 g.

Elektronenmikrogramme wurden von homogenisierten Gemischen angefertigt und Auszählungen der zwei morphologisch verschiedenen Varietäten vorgenommen. Anwendung dieser Untersuchungstechnik auf einige natürliche halloysithaltige Kaoline, deren Mengenanteile durch Differentialthermoanalyse festgestellt waren, gaben Resultate, die sich mit denen aus der DTA deckten.

Die Dünnschliff-Methode gab sehr gute Ergebnisse bei Tonen auf primärer Lagerstätte, wo der Kaolinit als wurmförmige Aggregate vorkommt.

Infrarot-Absorptionsspektren von künstlichen Gemischen wurden durchgemessen; die Unterschiede für Halloysit und Kaolinit waren genügend ausgeprägt, so daß halbquantitative Ergebnisse zu erhalten waren.

Diese vier Methoden wurden hinsichtlich Genauigkeit und Anwendbarkeit kritisch geprüft und mit anderen empfohlenen Techniken der Untersuchung verglichen.

Berichtigung

Electron Microscope Studies on the Aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide

Von P. Souzo Santos, Vallejo-Freire, A. und Souzo Santos, H. L.-Sao Paulo/Bras.

Kolloid-Z. 133, 101 (1953)

Auf Seite 107, 21. Zeile von unten, linke Spalte, muß es statt „tactoids", „somatoids" heißen.

Bücherbesprechungen

Methoden der organischen Chemie. Von Hruben-Weyl. Bd. 2 Analytische Methoden. Herausgegeben von Eugen Müller-Tübingen. 4. Aufl., 1070 Seiten mit 252 Abb. (Stuttgart 1953, Georg Thieme Verlag). Preis: DM 139,—.

Anschließend an den Band VIII ist nun der als selbständiges Werk zu betrachtende Band II erschienen, der in zwei Teilen die wichtigsten analytischen Methoden der organischen Chemie behandelt. Alle Kapitel sind übersichtlich gegliedert. Der umfangreiche Stoff wird von erfahrenen Spezialisten der Hochschule und Industrie kritisch dargestellt und ausreichend literarisch belegt.

Der erste Teil enthält Beiträge von H. Roth-Ludwigshafen, F. Zinneke-Leverkusen, F. Hein-Jena, G. Bähr-Greifswald und A. Hornig † -Leverkusen über die Qualitative und quantitative organische Elementaranalyse, einschließlich Mikroanalyse. Zum Thema „Analytik der wichtigsten funktionellen Atomgruppen und Verbindungsklassen" liefern H. Roth, F. Arndt-Istanbul, W. Bathe und J. Janecke-Höchst, R. Crieger-Karlsruhe, B. Eistert-Ludwigshafen, H. Hennecka und E. Tettweiler-Elberfeld, I. Hennig-Stuttgart, E. Heuser, van Hulle, P. Kurtz, M. Quaedvlieg-Leverkusen, H. Meerwein, A. Schöberl und A. Wagner-Hannover das neueste Informationsmaterial (fast 500 S.).

Der zweite Teil umfaßt folgende Kapitel: Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden, Bestimmung der Schmelz- und Gefriertemperatur, der Siede- und Kondensationstemperatur (beide von H. Kienitz-Ludwigshafen), Thermische Analyse und Bestimmung organischer Molekularverbindungen (von H. Rheinboldt-Sao Poulo), Chromatographische Analyse (Th. Wieland-Frankfurt und F. Turba-Mainz) und Analyse von Lösungsmittelgemischen (von H. Persiel-Höchst).

Jeder organische Chemiker wird in diesem Band ein modernes Standardwerk analytischer Methodik erblicken, das ihm lange genug fehlte und das er in Zukunft nicht mehr entbehren kann. Er wird mit Freuden feststellen, daß die Tradition des „guten alten Houben Weyl" voll gewahrt wurde und fühlt sich schon hierfür dem Herausgeber Eugen Müller und den Hauptredakteuren (O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler) zu Dank verpflichtet.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Einführung in die organische Chemie. Von Otto Diels-Kiel. 15. Aufl., 344 Seiten mit 33 Abb. (Weinheim/Bergstraße 1953, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 16,—.

Getreu seiner nun schon 46jährigen Tradition hat auch der zum 15. mal neu aufgelegte „Diels" die Seitenzahl der vorhergehenden Auflagen nicht überschritten, obgleich neustes Tatsachenmaterial aus der Nachkriegszeit zusätzlich aufgenommen wurde. Die Neuauflage wird von der jungen Generation organischer Chemiker, Mediziner und Biologen ebenso freudig aufgenommen werden wie es bei den früheren Erscheinungen der Fall war. Hierfür bürgt die absolute Klarheit und die einprägsame äußere Form der Darstellung.

Auf eine kurze Einleitung, die sich auf die Beschreibung der wichtigsten Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung der Konstitution der Kohlenstoffverbindungen sowie auf die gebräuchlichsten Verfahren zu ihrer Charakterisierung beschränkt, folgen die beiden Hauptkapitel: I. Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette, II. Zyklische Kohlenstoffverbindungen, die in A. Carbocyclische Verbindungen, B. Heterocyclische Verbindungen und C. Naturprodukte unterteilt werden.

Der neue „Diels" beharrt konsequent auf seiner langjährigen Aufgabe der Einführung in die organische Chemie. Er bringt nur die gesicherten Ergebnisse der Grundlagenforschung und belastet den Studierenden nicht durch ungelöste Probleme.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von H. Bode und H. Ludwig-Kiel. 9. Aufl., 139 Seiten mit 3 Abb. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953, Springer Verlag). Preis: brosch. DM. 6,90.

Die im Jahre 1931 erstmalig erschienenen Praktikumanleitungen erleben nun bereits ihre 9. Auflage, ein Zeichen, daß sie sich bei Studierenden der Medizin ständig einer großen Beliebtheit erfreuen. Sie enthalten Weisungen für die Durchführung von 289 einfachen Versuchen, die auf leicht verständliche Weise erläutert werden. Darüber hinaus geben sie eine gedrängte Übersicht auch der Grundlagen und Grundgesetze der anorganischen und organischen Chemie. Ein Anspruch, Ratgeber auch für das physiologisch-chemische Praktikum zu sein, wird nicht erhoben.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Naturforschung und Medizin in Deutschland. Für Deutschland bestimmte Ausgaben der 'Fiat Review of German Science' 1939—1946.

Biochemie. Von R. Kuhn-Heidelberg. Bd. 39 (Teil I) 218 Seiten. Preis: geh. DM 10,—; Bd. 40 (Teil II), 241 Seiten. Preis: geh. DM 15,—; Bd. 41 (Teil III), 201 Seiten. Preis geh. DM 13,—; Bd. 42 (Teil IV), 318 Seiten. Preis: geh. DM 17,—; zahlr. Abb. (Weinheim/Bergstraße 1953, Verlag Chemie).

Der Verlag Chemie hat es dankenswerter Weise übernommen, eine insgesamt 84 Bände umfassende Ausgabe von Fiatberichten zu veröffentlichen, die das ehemals geheimgehaltene Schrifttum über die in den Jahren 1939—46 in Deutschland betriebenen naturwissenschaftlich-medizinischen Forschungen vereint. Die von R. Kuhn herausgegebenen 4 Bände Biochemie setzen sich aus 32 Referaten namhafter Fachgelehrter zusammen. Sie umschließen folgende Stoff- und Wissensgebiete: Fette, Invertseifen, Naturfarbstoffe, Assimilation, radioaktive Indikatoren, Röntgenoptik, Elektronenmikroskopie, Virusforschung, Immunchemie, Serologie, Tumoren, Blastokoline, pflanzliche und tierische Gifte, Aminosäuren, Peptide, Proteine, Fermente, Polysaccharide, Lignin, Sterine, Redoxpotentiale, Hormone, Vitamine, Wuchsstoffe, Spurenelemente und Agrikulturchemie. Der 4. Band enthält ein Autoren- und Sachregister.

Die auch äußerlich gut ausgestatteten 4 Hefte, die nun zu einem günstigen Preis erhältlich sind, machen mit Recht geltend, ein unersetzbares Quellen- und Nachschlagewerk für alle Sparten der Biochemie zu sein.

H. E. Schultze (Marburg/L)

Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry (Fortschritte der Biophysik und biophysikalischen Chemie). Von J. A. V. Butler und J. T. Randall.

Bd. 3, VIII/386 Seiten mit vielen Abb. (London 1953, Pergamon Press Ltd.) Preis: geb. 63 S.

Die Biophysik ist ein zwar noch junges aber sehr aussichtsreiches Forschungsgebiet. Das Schrifttum ist in zahlreichen, meist ausländischen Fachzeitschriften zerstreut und den Interessenten meist schwer zugängig. Es wird daher von Seiten der Biochemiker und Physiologen sehr begrüßt, daß ihnen von den oben genannten englischen Herausgebern eine Jahresübersicht über die neusten Fortschritte der Biophysik zur Verfügung gestellt wird, die sie mit den zum Studium lebender Zellstrukturen oder biologischer Substrate kaum noch entbehrlichen physikalischen Methoden und Apparaturen vertraut macht.

Der nun anschließend an die in den Jahren 1950 und 1952 erschienenen beiden ersten Bände aufgelegte 3. Band vereint Berichte über folgende Themen: 1. Autoradiographie (J. Doniach, H. Howard und S. R. Pelc-Hammersmith Hospital, London), 2. Polarisierte UV-Mikroskopie und Molekelstruktur (W. E. Seeds-Kings College, London), 3. Infrarotspektra biologisch wichtiger Molekeln (R. D. B. Faser-Melbourne, Australien), 4. Physikalisch-chemische Studien über Viren (R. Markham-Cambridge), 5. Mechanismus der biologischen Wirkung von UV- und sichtbaren Strahlen (M. Errera-Brüssel), 6. Anwendung der Theorie der Ionendoppelschicht auf kolloide Systeme (F. Booth-Kings College, London), 7. Mikrospektrometrie lebender und fixierter Zellen (A. G. Davies und P. M. B. Walker-Kings College, London), 8. Bestimmungsmethoden der Form und Dimensionen gelöster Teilchen (C. Sadron-Straßburg), 9. Transportprozesse und elektrische Phänomene in ionischen Membranen (T. Teorell-Uppsala).

Das mit einem Sach- und Personenregister ausgestattete Buch gibt auch Biologen und Medizinern wertvolle Anregungen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Photometrische Methoden in der medizinischen Chemie. Von F. Fretwurst-Hamburg und K. Maennchen-Wetzlar, 151 Seiten mit mehreren Abb. (Wetzlar 1953. Kommissionsverlag Scharfes Druckerei K.G.)

Photometrische Untersuchungen nehmen heute in Forschung und Praxis einen sehr weiten Raum ein. Es ist deshalb besonders zu begrüßen, daß die „Photometrischen Methoden in der medizinischen Chemie" jetzt in neuer Auflage herausgebracht wurden. Sie stellen eine Sammlung erprobter, teilweise von den Autoren selbst geprüfter klinisch-chemischer Arbeitsweisen bei Verwendung eines der gebräuchlichsten Photometer, des „Leifo" der Fa. Leitz, Wetzlar, dar. In ihr sind neben den schon länger bekannten Methoden auch solche für die heute besonders aktuellen Substanzen, z. B. 17-Ketosteroide, Phosphatasen etc., erfaßt. Entsprechend der weiten Verbreitung des „Leifo" ist kein Zweifel, daß das Büchlein viele neue und alte Freunde finden wird, die sicher zum Teil schon länger auf sein Erscheinen gewartet haben. Nicht nur in der Klinik wird es Verwendung finden, sondern auch für Forschungsarbeiten wird es in geeigneten Fällen herangezogen werden können.

Die Autoren Fretwurst und Maennchen, die für den Inhalt zeichnen, haben sich ihrer Aufgabe mit viel Geschick unterzogen.

M. Behrens (Gießen/L.)

Arbeiten aus dem Paul-Ehrlich-Institut, dem Georg-Speyer-Haus und dem Ferdinand-Blum-Institut zu Frankfurt a. M. Heft 50. Von R. Prigge, 100 Seiten. (Jena 1951, G. Fischer Verlag) Preis: brosch. DM 6,50.

R. Prigge gibt in diesem Heft den traditionsgemäßen Dreijahresbericht (1947—51) dür das Paul-Ehrlich-Institut (Staatl. Anstalt für experimentelle Therapie), das Georg-Speyer-Haus (Chemotherapeutisches Forschungsinstitut) und das Ferdinand-Blum-Institut (Experimentelle Biologie). Wissenschaftliche Untersuchungen wurden von diesen drei Instituten durchgeführt auf dem Gebiet der Tuberkulose-, Flexner-Ruhr- und Rotlaufforschung. Aus dem umfangreichen Arbeitsprogramm seien ferner erwähnt die Ausarbeitung neuer staatlicher Prüfungsvorschriften für Ödematiens-sera und Tollwutimpfstoffe. Verbessert wurden die Prüfungsmethoden für Blutgruppenseren und Luesantigene. Zur einwandfreien Differenzierung der Erreger der Salmonella- und Shigellagruppe wurden adsorptiv gereinigte Faktorenseren hergestellt. Untersuchungen über die Rickettsien- und Influenzaantigene führten zu neuen Erkenntnissen. Auf dem chemischen Sektor befaßte man sich mit der Bakteriostase und mikrobiellen Atmungsbeeinflussung sowie mit der präparativen Elektrophorese. Der Bericht schließt mit einer Zusammenstellung der in den Jahren 1947—51 durchgeführten staatlichen Prüfungen von Heilseren, Impfstoffen und diagnostischen Präparaten.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Gordon, M. und I. A. Macnab-Glasgow, **Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Polystyrol mit Hilfe der Diffusionsgradientenmethode.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 31, 1953). ($7^1/_2$ S.)

Bei der von M. Gordon (Ind. Eng. Chem. **43**, 386, 1951) entwickelten Diffusionsgradientenmethode zur Messung der Dichte verwendet man kleine Pyrexglasschwimmer, um die Dichte in Abhängigkeit von der Höhe zu bestimmen. Diese Methode wird zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten von glasigem und gummiartigem Polystyrol herangezogen. Es ergeben sich Werte in naher Übereinstimmung mit dem Mittelwert früherer, stark streuender Ergebnisse mit Hilfe anderer Methoden. Für diese Streuung ist wahrscheinlich Gasentwicklung verantwortlich zu machen, die auch bei der von den Verff. beschriebenen Methode im Gradientenrohr bei der ersten Erwärmungsperiode auftritt. Bei der neuen Methode benötigt man nur etwa den 10^6ten Teil der sonst für die dilatometrischen Methoden erforderlichen Menge an polymerer Substanz. Sie ist so empfindlich, daß auf Grund der Veränderung der Dichte bzw. Verschiebung der Übergangstemperatur 2. Ordnung noch 10^{-5}mm^3 Gas und $5 \cdot 10^{-8}$ g Monostyrol Verunreinigung quantitativ bestimmt werden können.

E. Krücke (Marburg/L.)

Deisler jr., P. F. und R. H. Wilhelm-Princeton N.Y., **Untersuchung der Diffusionsvorgänge in porösen Festkörperschichten mittels des frequency response Verfahrens.** (Ind. Eng. Chem. **1953**, 1219). ($8^1/_2$ S.)

Die beim Durchtritt von Gasen durch Kontaktschichten aus porösem Material auftretenden Diffusionsvorgänge, nämlich die axiale Diffusion im Medium zwischen den Partikeln (D_L) und die Porendiffusion innerhalb der Partikel (D_S), sind bisher nur getrennt untersucht worden. Verff. vermögen mit Hilfe des stationären frequency response Verfahrens die Diffusionskoeffizienten für beide Vorgänge sowie die Gleichgewichtskonstante K für das Verhältnis Gaskonzentration innerhalb zu Gaskonzentration außerhalb der Partikel gleichzeitig zu bestimmen. Hierzu wird durch die aufgeschüttete Kontaktschicht ein binäres Gasgemisch geleitet, dessen Zusammensetzung bei konstanter Gesamtströmungsgeschwindigkeit periodisch sinusförmig mit der Zeit variiert. Die in der Schicht auftretenden Diffusionsvorgänge bewirken, daß die Zusammensetzungswelle beim Durchtritt durch die Schicht eine Amplitudenverkleinerung und Phasenverschiebung erfährt. Bestimmt man nun diese beiden Größen jeweils bei verschiedener Gesamtströmungsgeschwindigkeit, so lassen sich auf Grund der von den Verff. angegebenen Gleichungen die drei Größen D_L, D_S und K ermitteln.

Bei der Untersuchung von H_2 — N_2-Gemischen am porösen Norton-Katalysator ergibt sich, daß D_L bei Reynolds-Zahlen zwischen 4 und 50 wesentlich größer ist als die molekulare Diffusionskonstante D, während D_S nur 3% von D beträgt. Letzteres Ergebnis stimmt gut mit den von Wicke und Brötz ausgeführten Messungen der ortho-para-Wasserstoffumwandlung an Nickelwendeln überein.

R. Krücke (Marburg/L.)

b) Anorganische Chemie

Hahn, W.-Freiburg i. Br., **Über die Bildung von spirozyklischen Kieselsäureestern aus Siliziumtetrachlorid und zweiwertigen Alkoholen.** (Makromol. Chem. **11**, 51, 1953). ($12^1/_2$ S.)

Bei der Umsetzung von $SiCl_4$ mit zweiwertigen Alkoholen vom Pinakontypus bzw. mit Glykolen, wie 1,3- und 1,4-Butandiol oder Diäthylenglykol, wurden spirozyklische Ester der Orthokieselsäure mit 5-, 6-, 7- bzw. 8-gliedrigen Ringen erhalten. Verbindungen mit höhergliedrigen Ringen konnten nicht dargestellt werden. Die Reaktion mit Glykol selbst und Hexandiol 1,6 führt zu vernetzten Produkten.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Hahn, W.-Freiburg i. Br., **Über die Bildung von Kieselsäureestern aus Siliziumtetrachlorid und Cyanhydrinen.** (Makromol. Chem. **11**, 64, 1953). ($5^3/_4$ S.)

Kieselsäureester mit Nitrilgruppen wurden durch Reaktion von $SiCl_4$ mit Ketoncyanhydrinen (Aceton-, Methyläthylketon- bzw. Cyklohexanon-cyanhydrin) erhalten. Die Beständigkeit der Ester gegenüber Hydrolyse nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Die Umwandlung der Nitrilgruppe in andere Gruppen war erfolglos, da hierbei die Si-O-Bindung verseift wurde.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Staudinger, H. und W. Hahn-Freiburg i. Br., **Versuche zur Darstellung von polymeren Kieselsäureestern. 388. Mitt.** (Makromol. Chem. **11**, 24, 1953). ($26^1/_2$ S.)

Bei Versuchen zur Herstellung von linearen Polykieselsäureestern mit einheitlichem Bauprinzip aus Diphenoxydichlorsilan bzw. Dicyclohexoxydichlorsilan mit verschiedenartigen zweiwertigen Alkoholen in Benzol bzw. vorteilhafter in Chloroform oder Methylenchlorid und in Gegenwart von Pyridin konnten Polymerisationsgrade nur bis maximal 9 erreicht werden. Je nach der Natur der verwendeten Alkoholkomponenten entstehen verschiedenartige zyklische monomere und/bzw. polymere Kondensationsprodukte. Die Befunde sowie die Möglichkeit der Entstehung von Estern mit Ringstruktur werden erörtert. Die mit Dicyclohexoxydichlorsilan erhaltenen Produkte (besonders der Terpinester) sind gegenüber Hydrolyse beständiger als die Ester mit Diphenoxydichlorsilan.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Rice, F. O. und C. Sparrow, **Purpurschwefel, eine neue allotrope Form.** J. Am. Chem. Soc. **75**, 848 (1953). ($1^1/_2$ S.)

Läßt man Schwefeldampf von etwa 500° bei einem Druck von 0,1 bis 1 mm schnell auf einem kalten Gegenstand, der die Temperatur von flüssigem Stickstoff besitzt, kondensieren, so entsteht eine purpurfarbene Modifikation, die sich durch Dissoziation von S_8 zu $4\ S_2$ bildet. Dieser Schwefel ist unlöslich in Propan, Äther und Toluol, schwach löslich bei — 80° in Schwefelkohlenstoff, und unlöslich — jeweils bei den Siedepunkten — in Äthylen und Äthan. Er ist elektrisch nichtleitend, fluoresziert nicht im ultravioletten Strahlenbereich und sendet bei der Umwandlung zu gelbem Schwefel kein sichtbares Licht aus. Die Umwandlung zu diesem ist zu Anfang schnell und wird dann langsamer. Der Dampfdruck des Purpurschwefels ist außerordentlich gering; er sublimiert nicht bei den Temperaturen, bei denen er stabil ist. Der bei der Umwandlung entstehende gelbe Schwefel ist zu etwa 40% kristallin, der Rest amorph.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Pimentel, G. C., C. W. Garland und G. Jura, **Infrarote Spektra von auf Silikagel adsorbiertem schwerem Wasser.** (J. Am. Chem. Soc. **75**, 803 (1953). (2 S.)

Bei auf Silikagel adsorbiertem, Deuterium statt normalen Wasserstoff enthaltendem Wasser (D_2O) wurde das Infrarot-Adsorptionsspektrum bestimmt. Die Experimente wurden in der Weise durchgeführt, daß das das schwere Wasser enthaltende Silikagel vor dem Fenster eines Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometers montiert wurde. Das Studium der in dieser Apparatur ermittelten Spektra adsorbierter Stoffe kann sowohl zum Verständnis der Eigenschaften von Oberflächen wie auch zur Aufklärung von an Zwischenschichten erfolgenden Vorgängen dienen. Es wurde festgestellt, daß im 1900—3400-cm-Bereich die Spektra solcher Adsorptionslagen, die 0,35 bis 1,8 Einzelschichten entsprechen, dem Spektrum des Deuteriums in der flüssigen Phase ähnlich sind. Auch wurde ein Austausch zwischen dem adsorbierten Deuterium und dem Wasser im Gel beobachtet.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Kahle, H.-Höllriegelskreuth, **Die „reversible" Adsorption als Mittel zur Vorreinigung und Zerlegung von Gasgemischen.** (Chem.-Ing.-Techn. **25**, 144, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Es werden zwei im wesentlichen gleiche Prozesse zur Vorreinigung und Zerlegung von Gasgemischen beschrieben, wobei als Reagenz „Sorbogen I und II" verwendet werden. Es werden die für den Kreislauf nötige

Zeit, die Arbeitsdrucke und Zeiten, die partielle Sättigung des Adsorbens diskutiert.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Salvinien, J. und S. Combet, **Beitrag zum Studium von Silberselenit-Dispersionen, die durch Gelatine geschützt werden.** (J. Chim. Phys. Januar **1953**, 6). (4 S.)

Unter Verwendung von 8,9% Gelatine als Schutzkolloid hergestellte wäßrige Dispersionen von Silberselenid (Ag_2SeO_3) zeigen eine scharfe kritische Konzentration, unter welcher das Sol stabil und klar bleibt und oberhalb welcher ein Niederschlag erscheint; eine beträchtliche Erhöhung der optischen Dichte tritt im letzteren Falle ein. Bei einer Erhöhung der Konzentration über die kritische Konzentration (C_s) hinaus erfolgt ebenfalls eine weitere Erhöhung der optischen Dichte bis zu einem Maximum, bei der Konzentration C_m, dann fällt sie auf ein Minimum, um dann schließlich sich wieder zu erhöhen, entsprechend einem weiteren Anstieg der Konzentration. Der Typ der Gelatine ist von merklichem Einfluß auf die Werte von C_S und C_m. Sie betragen beispielsweise, gemessen in Äquivalent/Liter, bei:

	C_S	C_m	p_H	Viskosität (Poise b. 34°)
Gelatine Tougard u. Matignon	$3{,}5\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-4}$	**4,35**	0,014
Gelatine Prolabo	$3{,}5\times10^{-4}$	$3{,}75\times10^{-4}$	—	—
Gelatine Kodak Pathé	$7{,}5\times10^{-4}$	$8{,}75\times10^{-4}$	4,55	0,013

(Die Werte gelten für ein 1%iges Sol.)

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Dannies, J. H., **Zustandsdiagramm des Gemisches Zellstoff-Wasser.** (Melliand Textilber. **34**, 973, 1953). ($1^1/_2$ S.)

Die Wasseraufnahmefähigkeit von Zellstoff wird unter Benutzung der Daten von E. Altenkirch und B. Koch graphisch in der Weise dargestellt, daß der Wärmeinhalt als Funktion des absoluten Feuchtigkeitsgehaltes der Luft dargestellt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß die von Urquhart und Williams beschriebenen Hystereseerscheinungen um so weniger ins Gewicht fallen, je dünner die Zellstoffplatten sind, d. h. je weniger Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Kern, W. und H. Quast-Mainz, **Über die Auslösung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen durch aktivierten Wasserstoff.** (Makromol. Chem. **10**, 202, 1953). ($18^1/_2$ S.)

Bei Aktivierung mit kathodisch abgeschiedenem Wasserstoff tritt eine vom Kathodenmaterial abhängige verschieden starke Polymerisation (Radikalkettenmechanismus) von z. B. Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril, Acrylsäuremethylester oder Acrylsäure (in wäßriger Lösung) ein. Die Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit der Metalle (Hg, Pb, Fe und Pt) entspricht derjenigen bei der elektrolytischen Reduktion sowie ihrer Stellung in der Überspannungsreihe. — Bei der Hydrierung von Methacrylsäuremethylester in wäßriger Lösung oder Methanol bzw. von Styrol in Benzol (Pd-Katalysator) konnte keine Polymerisation festgestellt werden. Dagegen löste katalytisch erregter Wasserstoff in Verbindung mit Kaliumpersulfat die Polymerisation von Acrylnitril bzw. Styrol aus (Redoxaktivierung). In Gegenwart von Benzoylperoxyd konnte nur Hydrierung aber keine Polymerisation beobachtet werden. In diesen Fällen führte aber die zusätzliche Aktivierung durch Eisensalze(Eisenredoxsystem)zur Polymerisation. — Naszierender Wasserstoff (aus Natriumamalgam) wirkte nicht polymerisationsauslösend auf Acrylnitril. Der Polymerisation von Acrylnitril mit Natriumamalgam liegt ein metallorganischer Mechanismus zugrunde.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Sihtola, H., E. Kaila und N. Virkola-Helsinki, **Fraktionierung von Hochpolymeren durch Temperaturerniedrigung der Lösung.** (Makromol. Chem. **11**, 70, 1953). ($8^1/_3$ S.)

Eine Methode zur Fraktionierung von Hochpolymeren zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung wurde beschrieben. Fraktionen von Zellulosenitrat, Polymethacrylsäuremethylester bzw. Polystyrol wurden durch Erniedrigung der Temperatur einer Lösung des Polymeren in einem Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisch erhalten. Durch Verwendung eines konstanten Lösungsmittel/Fällungsmittel-Verhältnisses bei verschiedenen Fraktionierungen kann man aus der Fällungstemperatur die Grenzviskositätszahl der erhaltenen Fraktionen annähernd abschätzen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Kern, W. und W. Thoma-Mainz, **Synthese von Makromolekeln einheitlicher Größe.** (Makromol. Chem. **11**, 10, 1953). ($13^1/_2$ S.)

Nach einer Diskussion der Möglichkeit der Herstellung von Makromolekülen einheitlicher Molekülgröße durch schrittweise Synthese, durch Trennung polymerhomologer Gemische bzw. durch das Duplikationsverfahren werden Versuche auf Grund der zuzuletzt genannten Methode mit Diisocyanaten und Diolen beschrieben, wobei in 3 Stufen ein Diol-tetradecaurethan (Molekulargewicht 1898, F. 170—173°) und daraus mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat das entsprechende Hexadeca-urethan (Molekulargewicht 2274) hergestellt werden konnten. Beim Vergleich der Schmelzpunkte der molekular einheitlichen Polyurethane mit einem analogen technischen Polyurethan vom Molekulargewicht ca. 10000 (F. 176—181°), zeigt sich, daß der Grenzwert des Schmelzpunkts in der 3. Stufe nahezu erreicht ist. Die Synthese von noch höhermolekularen Produkten einheitlicher Molekülgröße sowie definierter Verzweigung nach dem aufgezeigten Verfahren erscheint möglich.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Kern, W. und M. Rugenstein-Mainz, **Molekulargewicht und Viskositätszahl bei Polystyrolen mittlerer Molekülgröße.** (Makromol. Chem. **11**, 1, 1953). ($8^3/_4$ S.)

Die bei osmotischen und viskosimetrischen Messungen an polymerhomologen Polystyrolfraktionen (Molekulargewichte von 20000—60000) erhaltenen Daten wurden mit Literaturdaten verglichen (Styrol war zum

Zwecke der chemischen Endgruppenbestimmung mit p-Brombenzoylperoxyd unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert worden). Die osmotisch ermittelten Molekulargewichte fügen sich in die Meßergebnisse anderer Autoren ein, und im untersuchten Molekulargewichtsbereich gilt die Staudinger-Gleichung ($Z_\eta = K_m \cdot P$) mit dem K_m-Wert $0{,}81 \cdot 10^{-4}$. Die früher benützten, niedrigeren K_m-Werte ergaben demnach zu hohe Molekulargewichte, so daß die bisher angegebene Anzahl der markierten Endgruppen ebenfalls zu groß ist.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Susich, G.-Philadelphia, Pa., **Mechanische Konditionierung von Textilfasern.** (Text. Res. J. **23**, 545, 1953). ($27^1/_2$ S.)

Die etwas unklare Überschrift will besagen, daß die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften untersucht werden, die Fasern durch mechanische Vorbehandlung erfahren. — Im Gegensatz zu einer früheren Arbeit des Verfassers (Text. Res. J. **21**, 482, 1951), in der der Einfluß eines einfachen Dehnungsvorganges nach Aussetzen der Spannung behandelt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit insbesondere der Einfluß einer periodischen Vorbehandlung untersucht (bezüglich der Wahl der Frequenz vgl. W. Meskat, Reyon, Zellwolle und andere Chemiefasern, Okt. 1953, S. 555. Der Ref.). Wie in der früheren Arbeit werden die drei Anteile der Dehnung (unmittelbar elastischer, verspätet elastischer und plastischer Anteil der Dehnung) vor und nach der mechanischen Vorbehandlung bestimmt bzw. in Abhängigkeit von der Höhe der Beanspruchung im Diagramm dargestellt. Durch die Vorbehandlung wird erreicht, daß die Zug-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen Faserarten einander ähnlicher werden. Besonders eingehend behandelt werden Acetatfasern, Vinyon N, Baumwolle und Dacron (Polyester-Fasern). Die Bruchlasten waren nach der Vorbehandlung bei den meisten Faserarten um nicht mehr als 5% von den Ausgangswerten verschieden; bei Acetatfasern und Vicara (Maiseiweiß) wurde ein Ansteigen auf 108—118% des Ausgangswertes, also eine innere Verfestigung des Fasergerüstes beobachtet. Bei Dacron treten infolge der Vorbehandlung neue Knickpunkte in den Reißdiagrammen auf. Die an dieser Faserart bewirkten Änderungen werden gleichzeitig durch eine Reihe von Röntgendiagrammen belegt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gralén, N., B. Olofsson und J. Lindberg-Gothenburg, **Messung der Reibung zwischen einzelnen Fasern.** VII. Teil: **Physikalisch-chemische Gesichtspunkte bei der Reibung Faser an Faser.** (Text. Res. J. **23**, 623, 1953). ($6^1/_4$ S.)

Für die Reibung Faser an Faser (im gedrehten Zustand) gelten die klassischen Reibungsgesetze nicht ohne weiteres. Es muß die plastische und elastische Deformation unter dem Einfluß des Druckes und die dadurch bewirkte Änderung der reibenden Flächen berücksichtigt werden. Man erhält bei kreisrundem Faserquerschnitt für die Reibungskraft F die Beziehung $F = \alpha W + \beta l R$, wobei W die Last, l die berührende Länge der Faser und R der Faserradius ist; α und β hängen von dem elastischen und plastischen Verhalten der Fasern ab. Offenbar ist der Reibungskoeffizient $\mu = F/W$ keine Konstante, sondern nimmt mit wachsender Last ab. Experimentelle Prüfungen an Nylon- und Terylenfasern bestätigten die Gültigkeit der neuen Formel für die Faserreibung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Müller, E.-Tübingen, **Chemische Vorgänge bei der Bildung synthetischer Faserstoffe.** (Melliand Textilber. **34**, 850 und 951, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Vf. versucht die Rohstoffe der Chemiefasern in drei Klassen einzuteilen: 1. solche, deren Grundbaustein die (evtl. substituierte) CH_2-Gruppe ist. Hierher rechnet er Terylen, Nylon, Perlon U und Nylon 66. 2. solche, deren Grundbaustein das (evtl. substituierte) Äthylen ist; hierzu gehört Teflon, Hostaflon, PCU, Saran und Orlon; 3. solche, deren Grundbaustein Propylen ist; hierzu zählt er die Polypeptide und Perlon. Von den Polykondensationen bespricht Vf. speziell die Polyamidbildung und die hierbei wirksamen konstitutiven Einflüsse. Bei den Polymerisationen im engeren Sinn werden insbesondere die vier Grenzformen des Äthylens unterschieden: Birodikalett, Biradikal, ebene und nichtebene ionische Zustände. Die ebenen Zustände benötigen zur Anregung nur ca. 25 kcal, die nicht-ebenen dagegen ca. 45 kcal. Auf Analogien mit der Kristallisation von Metallegierungen wird hingewiesen. Schließlich werden die verschiedenen Arten der Radikalherstellung auf thermischem, optischem und chemischem Wege besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Hammerle, W. G. und D. J. Montgomery-Princeton, N. J., **Mechanisches Verhalten von Nylonfasern im gedrehten Zustand.** (Text. Res. J. **23**, 595, 1953). ($9^1/_2$ S.)

An einer 30-denier-Faser von Nylon 66 wurde einerseits a) die zeitliche Abnahme des Drehmoments (nachdem anfangs einige Umdrehungen erteilt worden waren), andererseits b) die zeitliche Abnahme der Amplitude von Torsionsschwingungen untersucht, wobei in letzterem Fall Perioden zwischen 50 und 400 sec gewählt wurden, d. h. so groß, daß in einer solchen Periode eine erhebliche Abnahme des Drehmoments (bei Ausführung der Methode (a) stattfindet. Bei Methode (a) nimmt das relative Drehmoment streng linear mit der Zeit ab. Unter Benutzung eines mechanischen Modells nach Voigt, bestehend aus einem System von Federn und Dämpfungen, kann mit Hilfe der Ergebnisse der Methode (a) das Verhalten der Faser bei Methode (b) sehr befriedigend vorausgesagt werden. Für die Amplitude der Torsionsschwingung ϑ gilt: $\vartheta(t) = \vartheta_0 e^{at} \cos \omega^1$. Dabei bedeutet t die Zeit, a die Dämpfungskonstante und ω die Winkelfrequenz. — Die Abweichungen zwischen den vorausberechneten und gemessenen Werten der Dämpfungskonstante betragen 13%. Die Winkelfrequenz hängt linear von dem Produkt aus Trägheitsmoment und Faserlänge ab, und die Neigung der zugehörigen Geraden stimmt auf 3% mit der Vorausberechnung überein. Die beobachteten Streuungen der Werte von a und ω werden durch Schwankungen des Faserquerschnitts hinreichend erklärt. Auf gewisse Parallelen zwischen den Relaxationserscheinungen im gedrehten und im gedehnten Zustand wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Alexander, P., **Verbesserung der Waschechtheit von Färbungen durch chemische Modifizierung von Wolle.** (Textilber. **34**, 756 und 855, 1953). (4 S.)

Die heutige Anschauung von den Vorgängen, die für das Zustandekommen von Färbungen in saurer Lösung auf Wolle verantwortlich sind, bildet ein klares physikalisch-chemisches Bild. Diese Überlegung bildet den Anfang der vorliegenden Arbeit. Die Aufnahme eines Farbstoffes aus der Lösung durch Wolle wird als Ionen-

austausch angesehen, vergleichbar mit der Enthärtung des Wassers, wobei dessen Calciumionen die Natriumionen des Enthärters verdrängen. Auch Wolle in saurer Lösung kann als Anionenaustauscher aufgefaßt werden. Die Affinität eines Anions für Wolle hängt ab von van der Waals-Kräften, vom Molekelgewicht, von der Oberflächenaktivität und von dem Vermögen, Wasserstoffbrücken zu bilden. Große Farbstoffanionen haben daher eine große Affinität zur Faser und werden Chloridion und Sulfation leicht verdrängen. Diese Gesetzmäßigkeiten gelten nicht nur für das Färben in neutraler Lösung, da in diesem Fall die Farbstoffionen von der Faser adsorbiert, also durch sekundäre Valenzkräfte und ohne jede elektrostatische Bindung von der Faser festgehalten werden. Es ist auch nicht erforderlich, daß neutral ziehende Farbstoffe Ionen sind. Man arbeitet nur deshalb mit ionisierten Farbstoffen, weil diese wasserlöslich sind. Die theoretischen Überlegungen gelten auch für das Färben anderer Proteinfaser oder von Polyamidfasern. — Die färberischen Eigenschaften der Wolle kann man stark beeinflussen, wenn man ihre Carboxylgruppen blockiert. Solche Wolle würde sowohl in saurer wie neutraler Lösung die gleiche elektrische Ladung aufweisen, würde in alkalischer Lösung entladen sein und sich wie gewöhnliche Wolle in neutraler Lösung verhalten. Sie müßte einfache Farbstoffe aus neutraler oder aus saurer Lösung ebenso leicht aufnehmen. Sie würde den Farbstoff so lange festhalten, bis die Aminogruppen oberhalb dem Stufenwert 10 entladen werden. Sie würde also eine wesentlich höhere Waschechtheit aufweisen. — Bezüglich der Veresterung der Carboxylgruppen der Wolle wird an die Verfahren von P. Schlack angeknüpft, wonach die Echtheit von Wollfärbungen verbessert werden kann durch Behandlung der Wolle mit verschiedenen Alkylierungsmitteln. Die letzten reagieren im wesentlichen ebenfalls veresternd auf die Carboxylgruppen. Wolle, die mit einem wasserfreien Alkohol in Gegenwart von Säure verestert wurde, verhielt sich färberisch genau so wie nach der Einwirkung von Epichlorhydrin, das mit Amino- und Carboxylgruppen reagiert. Andere Epoxyde bilden keine stabilen Ester mit Wolle. Es bleibt daher als einziges Epoxyd das Epichlorhydrin übrig. Es wird in wäßriger Lösung angewendet, wobei allerdings viel Epoxyd infolge seiner Hydrolyse verlorengeht. Die Veresterung der Wolle mit wasserfreien Alkoholen in Gegenwart von Salzsäure ist das wirtschaftlichste Verfahren zur Veränderung des färberischen Verhaltens der Wolle. Aber die Verbesserung der Waschechtheiten von Färbungen auf veresterter Wolle ist nicht so groß, wie man erwarten konnte. Nach einigen Wäschen sind alle Estergruppen wieder verseift und die erhöhte Waschechtheit der Färbungen verlorengegangen. Auch die Ester des Epichlorhydrins erwiesen sich nicht stabiler. Eine Methode zur dauerhaften Verhütung dieses Übelstandes scheint daher von größtem praktischen Wert zu sein, falls sie gelingt, ohne die Wolle durch Abbau zu schwächen. Es wurde auch festgestellt, daß Epichlorhydrin sich auch zur Quervernetzung benachbarter Peptid-Ketten eignet. Sehr eingehend ist die Schilderung der Eigenschaften der veresterten Wolle. Es zeigt sich, daß 10 bis 20% der Carboxylgruppen verestert sind. Die Erzielung vollkommen gleichmäßiger Färbungen mit „schwer egalisierenden" Farbstoffen wird durch Blockierung der Carboxylgruppen gefördert. Auch das praktische Bedürfnis nach waschechten Färbungen gechlorter Wolle (Kolloid-Z. **116**, 36, 1950) läßt sich erfüllen, wenn man diese Wolle verestert. Man kann ferner veresterte und unbehandelte Wolle mischen. Wird diese Mischung im neutralen Bad gefärbt, so ist die Farbstoffaufnahme natürlich verschieden, was hier und da für besondere Zwecke Verwendung findet. Die Schlußfolgerungen des Verfassers lauten: Die vollen Vorteile, die man durch die Blockierung der Carboxylgruppen erwarten kann, lassen sich durch die Veresterung nicht erreichen. Aussichtsreich aber wäre eine Methode, die zu dauerhafter Blockierung führt. Von besonderem Wert ist die Verbesserung der Waschechtheit der Färbungen von einfachen sauren Farbstoffen.

Kurt Brass (Lindau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Casari, K.-Wien, **Über den Plasmolytikumwechsel-Effekt.** (Protoplasma **42**, 427, 1953). (21 S.)

Bei Überführen plasmolysierter Zellen aus einem Plasmolytikum mit kleinen Lösungsteilchen in eine isotonische Lösung mit größeren wird eine vorübergehende Zunahme des Protoplasten-Volumens beobachtet (bei umgekehrter Umlegung ebenso eine vorübergehende Kontraktion), welche mit Unterschieden im osmotischen Wert zwischen Vakuole und Vorraum ebenso wie zwischen Vorraum und Außenlösung gedeutet wird. Eine von Bennet-Clark und Bexon (New Phystologist **45**, 1946) angenommene Mitwirkung elektrophoretischer Erscheinungen wird zurückgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gillissen, G.-Mainz, **Die Fällungsmetachromasie.** (Protoplasma **42**, 448, 1953). ($9^1/_2$ S.)

Das Sammelreferat führt die Metachromasie der Histologen auf eine Komplexbildung zwischen chromotroper Substanz und den Farbstoffen zurück, welche als Farbsalzmolekel vorliegen müssen. Der Farbumschlag besteht nicht in einer Anreicherung einer in der orthochromatischen Lösung befindlichen Farbstoffmodifikation, sondern ist auf den Komplex beschränkt; der im Leben beobachtete Farbton in der Zelle drückt die C_H aus und wird nicht durch anwesende chromotrope Substanzen, die ja dabei nicht ausgefällt werden, hervorgerufen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bancher, E.-Wien, **Die Paeonia-Blüte und ihr zellphysiologisches Verhalten während des Abblühens.** (Protoplasma **42**, 482, 1953). ($7^1/_2$ S.)

Der osmotische Wert der Kronblattzellen sinkt bei der Postfloration nur wenig; auch bei der Entfaltung der Blüte scheint er ohne Einfluß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Heyer, W.-München, **Die kolloide Stabilisierung des Bieres und die anzuwendenden Untersuchungsmethoden zu deren Bestimmung.** (Brauwiss. Nr. **12**, 207, 1953). (8 S.)

Einleitend wird ein Überblick über die Eiweißstoffe bzw. Eiweißgerbstoffverbindungen gegeben, welche zur Kälte-, Schüttel-, Oxydations-, Metall- und Lichttrübung des Bieres führen können. Die Maßnahmen des Brauers zur Erzielung kolloidchemisch stabiler Biere werden besprochen, speziell die Anwendung von Enzympräparaten. Durch potentiometrische Titration mit Ascorbinsäure lassen sich die r_H-Verhältnisse im Bier messen und formelmäßig qualitative Voraussagen der kolloiden Stabilität des Bieres machen. Durch praktische Versuche wurde festgestellt, daß 8 g Crista-

lase und 6 g Ascorbinsäure/hl Bier im Vorfiltriertank oder Flaschentank mit Sicherheit eiweißbeständige Biere bedingen.

K. Silbereisen (Berlin)

Kolbach, P. und H. Schilfarth, **Zur Methodik der Schaummessung.** (Brauerei-Wiss. Beilage **64**, 61, 1953). (5 S.)

Verfasser haben die Methode von Ross und Clark in ihrer Anwendung auf den Bierschaum einer Prüfung unterzogen. Um eine Meßgenauigkeit zu gewährleisten, wurde das Meßverfahren in allen Einzelheiten festgelegt. Aus ca. 200 Messungen ergab sich hierbei eine Genauigkeit von $\pm$ 1,5%. Der Σ-Wert ist vom CO_2-Gehalt des Bieres unabhängig, jedoch abhängig vom Durchmesser des Schaumzylinders, der Porengröße der Gasverteilungsfritte, von der Meßtemperatur, von der angewandten Flüssigkeitsmenge, vom Schaumvolumen und der Schaumzerfallszeit. Der Schaumzerfall von Bierwürze erfolgt innerhalb von 120 Sekunden nach Art einer monomolekularen Reaktion, was für den Zerfall des Bierschaumes nicht festgestellt werden konnte. Um vergleichende Σ-Werte zu bekommen, müßte die Schaumapparatur genormt und geeicht werden.

K. Silbereisen (Berlin)

Specht, W. und E. Kuchinke, **Analytische Studien zur Bitterstoffbestimmung in Würzen und Bieren.** (Schweiz. Brauerei-Rundsch. **64**, 9, 189, 1953). (5 S.)

Die bei der Bitterstoffanalyse aus Chloroformextrakten errechneten Bitterwerte sind mit Eiweißfehlern behaftet, die allerdings durch vorherige Pepsinverdauung zu beseitigen sind. Bei ultrabeschallten Würzen oder Bieren können Eiweißveränderungen eintreten, die geschmacklich und auch analytisch zu Fehlbeurteilungen führen. Absorptionsspektrographisch konnte die quantitative Umwandlung des Humulons in Isohumulon durch Ultrabeschallung der Würze nachgewiesen werden. Das Bier aus dem Ultraschallsud schmeckte bitterer, obwohl analytisch sich keine Unterschiede ergeben. Bei richtiger Einstellung des Ultraschallverfahrens können 30% Hopfen eingespart werden. (Praktische Versuche von anderer Seite konnten solche Einsparungsmöglichkeiten bisher nicht bestätigen. Anm. d. Ref.)

K. Silbereisen (Berlin)

Silbereisen, K.-Berlin, **Die Methoden zur Bestimmung der Eiweißstabilisierung des Bieres** (Brauerei-Wiss. Beil. **64**, 38, 1953). (4 S.)

Überblick über die verschiedenen Arten der Eiweißtrübung im Bier und die kolloidchemischen Faktoren, die die Eiweißstabilität bedingen. Zur Vorausbestimmung der Eiweißstabilität dienen verschiedene Methoden, die wahrscheinlich gar nicht alle den Eiweißanteil erfassen, der zu Trübungen Anlaß gibt. Die Fällbarkeit mit Ammonsulfat nach Art der Feststellung der Trübungsgrenze ist umgekehrt proportional der Kolloidkonzentration. Auch von der Temperatur ist diese Trübungsgrenze abhängig. Bei Esbach-Reagenz verhält sich das Bier umgekehrt, mit zunehmender Verdünnung erniedrigt sich die Trübungsgrenze. Außerdem erfolgt hierbei eine p_H-Verschiebung, was bei Tannin-, Methylalkohol- oder Acetonzusatz nicht der Fall ist. Die Tanninfällungsgrenze scheint auch als Vorausbestimmungsmethode geeignet. Zusätze von Fällungsmittel in Mengen, die unter der Fällungsgrenze liegen, und anschließendes Abkühlen in Eiswasser ermöglichen es, die Kältebeständigkeit des Bieres in kürzerer Zeit zu ermitteln.

K. Silbereisen (Berlin)

Kleber, W.-München, **Vergleichende Untersuchungen über die kolloide und biologische Stabilität von Masse-, Schichten- und Kieselgur-filtrierten Bieren.** (Brauwiss. **11**, 187, 1953). (6 S.)

Die Reinheit und Eignung einer Kieselgur für Zwecke der Bierfiltration muß durch mikroskopische, chemische und physikalisch-chemische Analyse festgestellt werden. Verfasser stellt die Merkmale heraus, die als Voraussetzung für eine gute Filtrationsgur zu gelten hat. Nach Erörterung des Filtrationsmechanismus unter besonderer Berücksichtigung der Adsorptionsverhältnisse bei Masse-, Schichten- und Kieselgurfiltration ergaben praktische Versuche die Abhängigkeit der kolloiden und biologischen Stabilität des filtrierten Bieres von der Beschaffenheit der Kieselgur. Auch ist bei der Kieselgurfiltration auf eine möglichst niedrige Temperatur des Bieres (ca. 0° C) und eine Filterleistung von nicht mehr als 2,5—3 hl/m² Filterfläche zu achten.

K. Silbereisen (Berlin)

Scallet, B. L., J. J. Stansbrey, F. W. Small und P. F. Gibbs, **Isolierung, Trennung und Eigenschaften der Bierproteine.** (Ind. Eng. Chemistry **45**, 1016, 1953). (6½ S.)

Nach Dialyse durch Borsilikatrohre wurden die nicht denaturierten Proteine des Bieres durch Sättigung mit $(NH_4)_2\,SO_4$, Auswaschen mit kleinen Wassermengen und erneutes Dialysieren gewonnen. Zur Gewinnung größerer Mengen wurden zu 44 l Bier in einem rostfreien Stahlbehälter 20 kg $(NH_4)_2\,SO_4$ unter ständigem Umrühren zugesetzt, dann filtriert und mit Wasser, 85%tigem Alkohol und 0,2% NaOH ausgewaschen. Der größte Anteil war wasserlöslich. In H_2O von 50° war der größte Teil der Kohlenhydratbeimengungen löslich. Die besten Ergebnisse wurden mit Alkoholfällung erzielt, und zwar 6 Fraktionen, die mit Hilfe der Elektrophorese und Ultrazentrifuge getrennt wurden. Die isolierten Fraktionen unterschieden sich in der Farbe und verschiedenen anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die einzelnen Fraktionen zeigten Unterschiede im Schaumbildungsvermögen und der Schaumbeständigkeit.

K. Silbereisen (Berlin)

Lüers, H.-Rottach-Egern, **Melanoidine.** (Schweiz. Brauerei Rundsch. **64**, 141, 1953). (3 S.)

Die sog. Melanoidinreaktion aus Zuckern und Aminosäuren bzw. aus Carbonyl- und Aminogruppen führt zur hauptsächlichsten Farbstoffbildung im Malz und Bier. Verfasser gibt einen zusammengefaßten Überblick über die bisherigen brauwissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet, welches für die Brauerei im Hinblick auf Schaumhaltigkeit des Bieres, kolloide Stabilität und Pasteurisierfähigkeit von großer Bedeutung ist.

K. Silbereisen (Berlin)

Eeckhaut, R. G., **Quaternäre Ammoniumverbindungen und ihr Nachweis in Bier.** (Fermentatio Nr. **1**, 9, 1953). (9 S.)

Überblick über die Theorie der bakteriziden Wirkung dieser Substanzen und Beschreibung von Versuchen, die dafür sprechen, daß infolge von Adsorptions-Filmbildung an der Zelloberfläche jede Assimilation verhindert wird. Während bei der Behandlung von Milch gute Erfahrungen gemacht wurden, ist die Haltbarmachung von Bier noch problematisch, da schon geringe Mengen Trübungen hervorrufen können. Der Nachweis im Bier erfolgt durch Ausschütteln mit einer Kaolinsuspension und anschließendes Zentrifugieren, worauf die am Kaolin adsorbierten Quats sich nach mehrmaligem Behandeln mit verdünnter Eosinlösung rosa färben lassen.

K. Silbereisen (Berlin)

Helbig, W. A. und C. I. Ballos, **Die Verwendung von Aktivkohle in der Brauerei.** (Amer. Brew. **86**, 50, 1953). (2 S.)

Zu 100 hl Würze werden vor Kochbeginn, mindestens aber 5 Minuten vor der Hauptgabe an Hopfen, 2,3 kg Aktivkohle zugegeben, die vorher in warmem Wasser im Verhältnis 450 g:4,5 l gut angerührt werden. Der Kesselbruch tritt früher und grobflockiger ein, die Abscheidung der Aktivkohle erfolgt mit dem Heißtrub, und es resultiert eine trübstoffarme Würze, die zu mildbitteren und länger frischbleibenden Bieren führt. Bei Behandlung des Bieres im Lagertank muß für gute Durchmischung und eine Einwirkungszeit von 7—10 Tagen gesorgt werden. Die Kältestabilität dieser Biere soll besser sein.

K. Silbereisen (Berlin)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Batzer, H., **Über die Gestalt von Gerbstoffteilchen in wäßriger Lösung.** (Die makromol. Chem. **10**, 185, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Auf Grund der Messung der Viskositätszahlen von Tannin, Chebulinsäure, Quebracho und Chromgerbstoff mit dem Ostwald-Viskosimeter wird festgestellt, daß diese Gerbstoffe in wäßriger Lösung dem Einsteinschen Viskositätsgesetz gehorchen. Die korrigierten Viskositätszahlen bzw. die daraus errechneten K-Werte sind bei diesen Substanzen innerhalb eines großen Konzentrations- und p_H-Bereiches konstant. Daraus geht hervor, daß es sich bei den wäßrigen Lösungen der untersuchten Gerbstoffe um Lösungen mizellarer Sphärokolloide handelt. Die gelösten Teilchen besitzen demnach – unabhängig von der Art ihres Aufbaus — kugelförmige Gestalt. Die in Wasser mizellar gelösten vegetabilischen Gerbstoffe entsprechen auch in der Größe des K-Wertes den anderen Sphärokolloiden, wie z. B. Hämoglobin. Ihre Volumenbeanspruchung (Quotient aus gefundenen K-Werten und berechneter Konstante der Einsteinschen Beziehung = 0,0025) beträgt etwa 1,4—1,6.

H. Grunewald (Klingenberg)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Kane, E. D.-Meriden, Conn., Cuno Eng. Co. **Mikrofiltration durch harzimprägnierte Wollfilter.** (Ind engg. Chem. **45**, 860, 1953.) (4 S.)

Die physikalischen Grundlagen des Filtrationsvorgangs und die an brauchbare Filter zu stellenden Anforderungen werden erörtert. Die günstigsten Filtrationsbedingungen müssen jeweils durch Versuche ermittelt werden. Für Tiefenfiltration eignen sich am besten locker verfilzte Schichten von Baumwolle oder Wolle auf einem metallischen Stützgewebe. Eine besondere Ausführung stellen Gemische von Woll- und Zellulosefasern dar, die mit Phenolharzen oder modifizierten Phenolharzen imprägniert sind. Dieses Material ist sehr hydrophob und bis zu einem p_H 10 verwendbar. Es wird vorteilhafterweise in Form auswechselbarer Patronen in die Leitungen eingebaut, welche von der zu filtrierenden Flüssigkeit durchströmt werden.

K. Steiner (Dachau)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Naidus, H.-Peabody, Mass., American Polymer Corp., **Emulsionspolymere für Farben.** (Ind. engg. Chem. **45**, 712, 1953.) (11 S.)

Während die Grundregeln der Polymerisation, die vom Verfasser ausführlich erläutert werden, bereits gut erforscht sind, ist dies bei den ähnlich verlaufenden Vorgängen der Emulsionspolymerisation, bei der Monomere mit Emulgatoren in Wasser emulgiert und mit Katalysatoren polymerisiert werden, noch nicht der Fall. Sicher aber ist, daß nicht nur Medium, Emulgatoren, Schutzkolloide, Beschleuniger, Initiatoren, short-stopper u. dgl. sondern auch Beschaffenheit der Emulsionsbestandteile, Art des Rührens, p_H eine große Rolle spielen, wenn es sich um die Herstellung der Emulsion handelt. Diese erfolgt entweder chargenmäßig durch einfaches Zusammengeben der Bestandteile und nachträgliches Erhitzen oder durch ständiges Zufügen der Emulsion zu einer Stammlösung oder schließlich durch stetige Zugabe des Monomeren zu einer Stammemulsion. Bei der Bildung des Farbfilms ist die Zusammensetzung des Kopolymeren von Bedeutung für seine Adhäsion, sowie für Abrieb und Glanz. Die Beschaffenheit des emulgierten Systems ist von Einfluß auf die chemische und mechanische Stabilität sowie auf die Viskosität. Den größten Einfluß auf Abriebfestigkeit, Glanz und Festigkeit des Films hat aber die Teilchengröße des Polymeren in der Emulsion. Alle diese Faktoren müssen bei der Herstellung von Farben für spezielle Zwecke berücksichtigt werden.

K. Steiner (Dachau)

Stoff, F.-Darmstadt, Maschinenfabrik Carl Schenk, **Wuchtförderer und Wuchtsiebe.** (Chem.-Ing.-Technik **25**, 403, 1953.) (4 S.)

Wuchtförderer sind Schwingförderanlagen, die sich von den bekannten Schüttelrinnen durch höhere Frequenz und kleineren Hub unterscheiden. Die Bewegung der Rinne erfolgt sehr schnell, das Fördergut wird fast schwebend gefördert und scheint wie eine Flüssigkeit im Rinnentrog zu fließen. Die Vertikalbeschleunigung der Rinne liegt über der Erdbeschleunigung, so daß dem Fördergut sog. „Mikrowurfbewegungen" erteilt werden. Die Weiterentwicklung der Wuchtförderer für horizontale und geradlinige Förderung von Massengütern führte zur Wucht- oder Siebwuchtrinne (Wuchtspeiser) für geradlinige Förderung und Siebung unter Neigung, horizontal und unter Steigung, zum Kreisring- und Spiralwuchtförderer für horizontalen Materialtransport in kreisring- oder spiralförmigen Rinnen sowie zum Wendelwuchtförderer für den Vertikaltransport. Wuchtsiebe werden im Gegensatz zu den Wuchtförderern durch ungerichtete Fliehkraftantriebe zu kreis- oder ellipsenförmigen Schwingbewegungen erregt. Zusatzeinrichtungen gestatten eine Anpassung an die jeweilige Siebaufgabe.

K. Steiner (Dachau)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soeben erschien:

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von Dr. Hermann Ulich

weil. Professor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe

6. und 7. neubearbeitete Auflage

Von Dr. Wilhelm Jost

o. Professor für physikalische Chemie und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Göttingen

XV, 332 Seiten mit 103 Abbildungen. 1954. Ganzleinen DM 18,—

Endlich liegt das bekannte Lehrbuch H. Ulrichs in neuer Auflage, die von Prof. Dr. W. Jost bearbeitet wurde, wieder vor! Es ist wie in seinen früheren Auflagen in erster Linie für diejenigen bestimmt, die physikalische Chemie als Hilfswissenschaft betreiben. Durch geschickte Stoffauswahl und klare Ausdrucksweise haben es die Verfasser verstanden, dem Leserkreis ein vielseitiges und modernes Wissen zu vermitteln. Die vorliegende Neuauflage wurde sorgfältig überarbeitet und dem neuesten Stand von Forschung und Praxis angeglichen.

Aus dem Inhalt:

I. Eigenschaften der stofflichen Zustände
1. Ideale Gase — 2. Der I. Hauptsatz der Thermodynamik — 3. Weitere Behandlung der idealen Gase — 4. Feste Körper — 5. Der II. und III. Hauptsatz der Thermodynamik — 6. Fehlordnung, Diffusion und Rotation in festen Körpern — 7. Nichtideale Gase und Flüssigkeiten — 8. Lösungen — 9. Grenzflächen, kolloide Lösungen

II. Chemische Thermodynamik und Gleichgewichtslehre
10. Das chemische Gleichgewicht — 11. Thermodynamik chemischer Reaktionen — 12. Homogene Gasleichtgewichte — 13. Heterogene Gasgleichgewichte — 14. Das Phasengesetz — 15. Lösungsgleichgewichte

III. Elektrochemie
16. Elektrolytgleichgewichte — 17. Elektromotorische Kräfte — 18. Elektrolyse — 19. Leitfähigkeit und Ionenwanderung — 20. Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen

IV. Chemische Kinetik
21. Reaktionsablauf in homogenen Systemen — 22. Reaktionsablauf in heterogenen Systemen — 23. Photochemie

V. Chemische Kräfte und Aufbau der Materie
24. Atome, Ionen, Elektronen, Atomkerne — 25. Die Atomhülle — 26. Die polare Bindung — 27. Moleküleigenschaften, die unpolare Bindung — 28. Die metallische Bindung — 29. Zwischenmolekulare Kräfte

Anhang I. Über die Bedeutung des Logarithmus in physikalischen Formeln

Anhang II. Tabellen

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

ILED IN STACKS

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E.A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Demnächst erscheint:

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

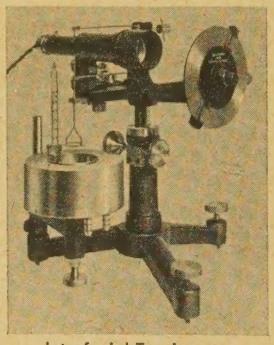
Von DR. WERNER BRÜGEL
Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 61)

Etwa XII, 220 Seiten mit 141 Abb. 1954.
Brosch. ca. DM 33,—
Ganzleinen ca. DM 35,—

Aus dem Inhalt: Einleitung — Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren — Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie — Praktische Ultrarotspektroskopie — Ergebnisse und Anwendungen — Literatur-, Namen- und Sachverzeichnis.

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 132 und 133 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35